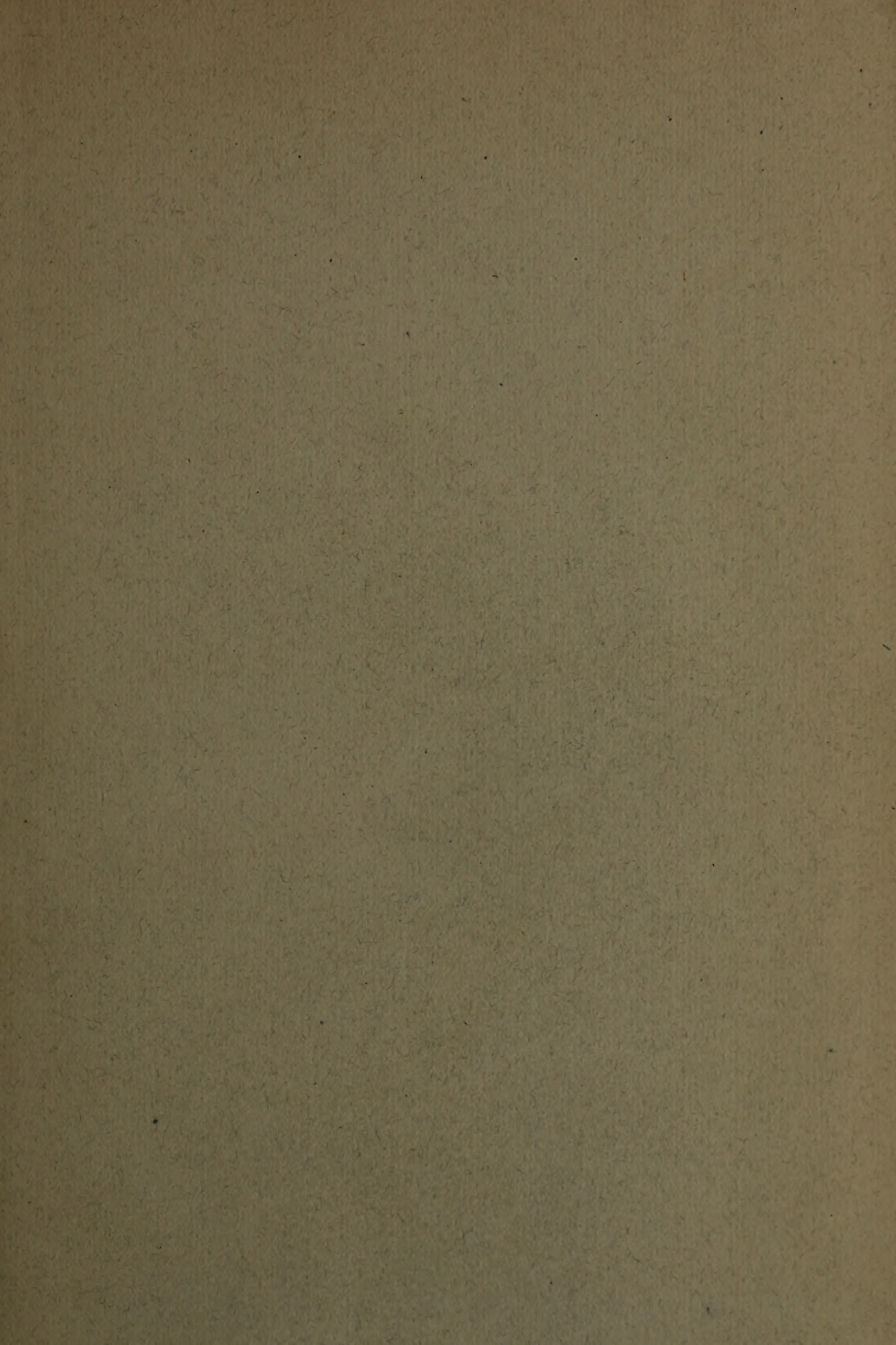
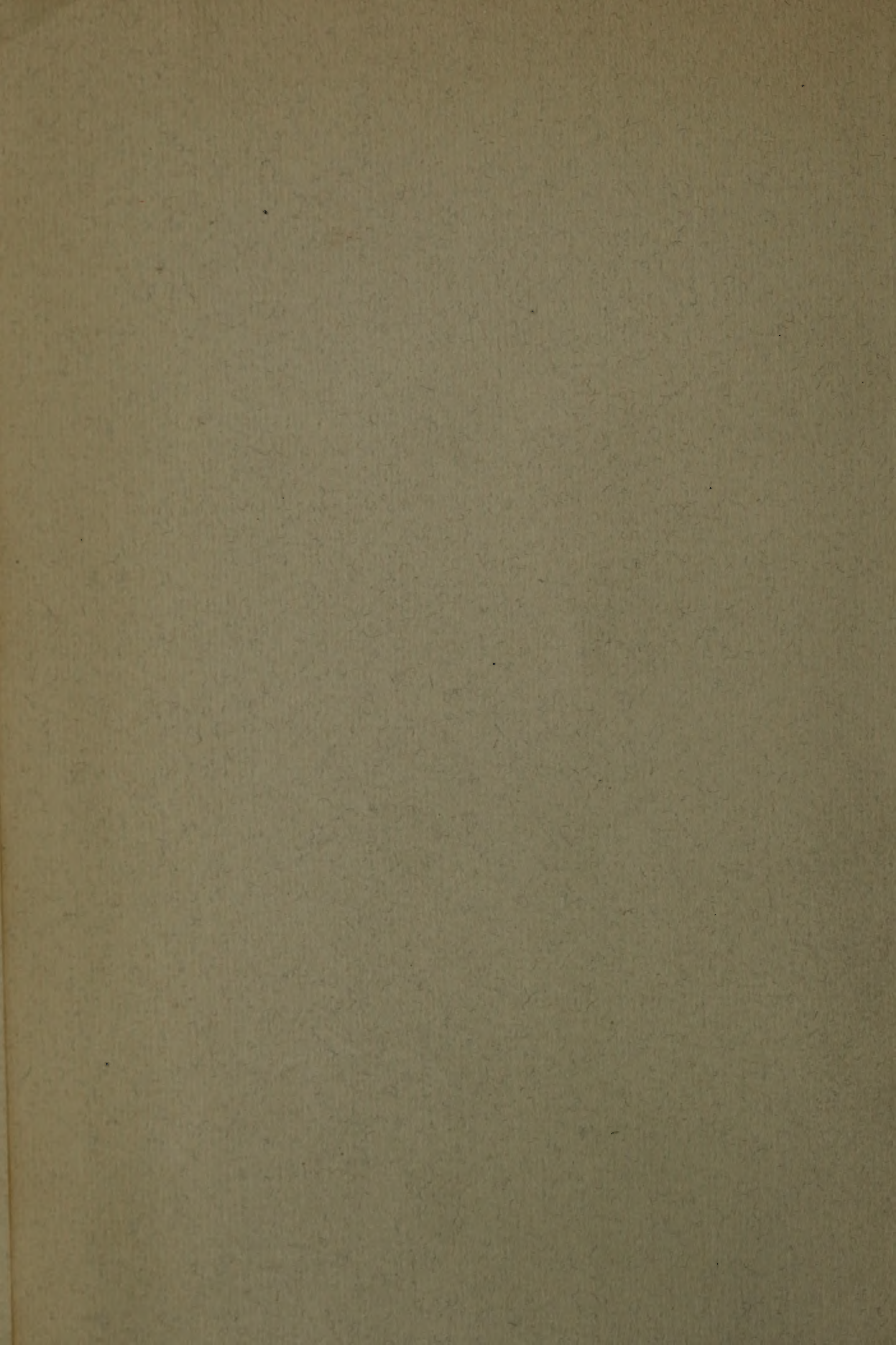
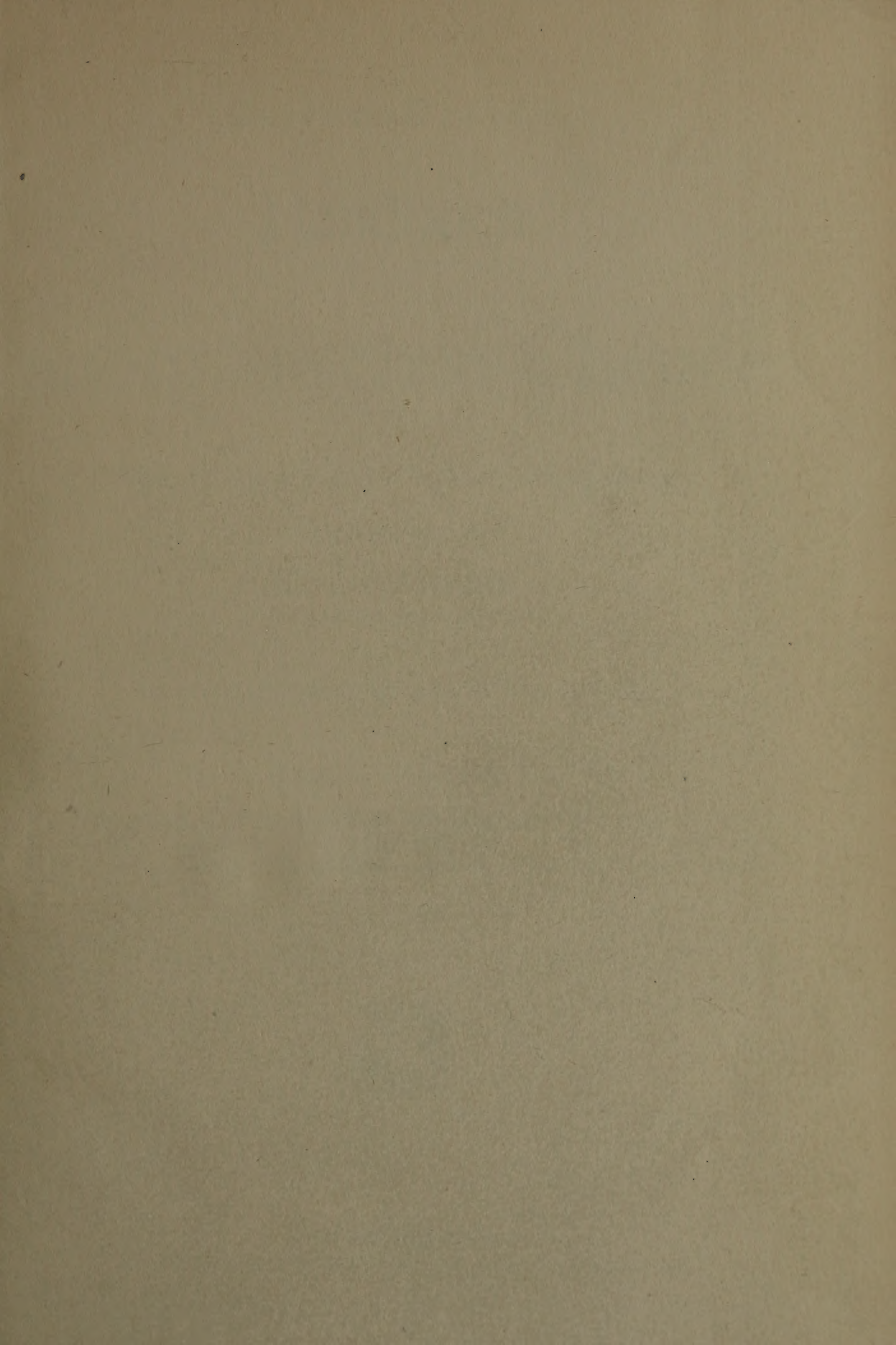








Gmelin-Kraut's

Handbuch
der
anorganischen Chemie

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

C. Friedheim

o. ö. Professor an der Universität Bern

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Band II, Abteilung 2

Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium, bearbeitet von **Dr. Fritz Ephraim**, Privatdozent an der Universität Bern. — Die kristallographischen Angaben von Dr. H. Steinmetz, Assistent am Mineral. Institut der Universität München.



Heidelberg 1909
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Vorwort

zur zweiten Abteilung des zweiten Bandes.

Die zweite Abteilung des zweiten Bandes enthält die Kapitel:

Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium, bearbeitet von Dr. Fritz Ephraim, Privatdozent an der Universität Bern.

Text und Nachtrag berücksichtigt für die abgehandelten Elemente und Verbindungen die Literatur, über welche im Chemischen Centralblatt bis zum 1. Januar 1909 referiert worden ist.

Bern, im Juli 1909.

Carl Friedheim.

Journal-Abkürzungen.

Die Titel selbständiger Werke und hier nicht angeführter Journale sind im Texte wiedergegeben oder in ohne weiteres verständlicher Weise abgekürzt.

Abkürzung	Titel
Allgem. Chem. Ztg.	Allgemeine Chemiker-Zeitung. Wien.
Am. Chem. J.	American Chemical Journal, Baltimore.
Am. Chemist	The American Chemist.
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy.
Am. J. sci. (Sill.)	The American Chemical Journal of Sciences and Arts Silliman-Dana, New Haven und New York.
Analyst	The Analyst, London.
Ann.	Annalen der Chemie und Pharmacie, begr. von Liebig, Leipzig.
Ann. Chim.	Annales de chimie, ou recueil de mémoires concernant la chimie et les arts qui en dépendent et spécialement la pharmacie. Paris 1789 bis 1815, 96 Bände.
Ann. chim. anal. appl.	Annales de Chimie analytique, Paris.
Ann. Chimica	Annali di Chimica e di Farmacologia.
Ann. Chim. Phys.	Annales de Chimie et de Physique, Paris.
Ann. Min.	Annales des Mines, Paris.
Ann. Phil.	Annals of Philosophy. London. Band 1 bis 16 von 1813 bis 1820 by Th. Thomson, Band 17 bis 28 als „New Series“ by Richard Philipps 1821 bis 1826.
Ann. Phys.	Annalen der Physik. Fortsetzung von Wiedemann's Annalen von 1900 ab. Bis 1906 herausgegeben von Drude.
Ann. sc. Ec. norm.	Annales scientifiques de l'Ecole normale supérieure, Paris.
Anz. Wien. Akad.	Wiener Kais. Akademie der Wissenschaften, Math.-naturw. Klasse, Sitzungsanzeiger.
Ap. Ztg.	Apotheker-Zeitung. Berlin.
Arb. Kais. Ges.-Amt.	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Berlin.
Arch. exp. Path.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, Leipzig.
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene. München.
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.
Arch. néerland.	Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, Haarlem.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmacie, Hannover und Halle.
Arch. phys. nat.	Archive des sciences physiques et naturelles. Genève.
Arch. wiss. Phot.	Archiv für wissenschaftliche Photographie, Halle.
Atti dei Linc.	Atti della Reale Accademia dei Lincei, Roma.
Ber.	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin.
Ber. Berl. Akad.	Sitzungsberichte der preußischen Akademie der Wissenschaften, Berlin.
Ber. Dtsch. Pharm. Ges.	Berichte der deutschen pharmaceutischen Gesellschaft, Berlin.

Ber. Dtsch. Phys. Ges.	Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft, Berlin.
Berg- u. hüttenm. Ztg.	Berg- und hüttenmännische Zeitung, Leipzig.
Berl. Jahrb.	Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. Berlin 1795 bis 1841. 45 Bände.
Ber. Wien. Akad.	Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften. Mathematisch - naturwissenschaftliche Klasse, Wien.
Bibl. univ.	Bibliothèque universelle. Sciences et Arts. Genève 1816 bis 1835. 60 Bände.
Boll. Chim. Farm.	Bolletino chimico farmaceutico, Mailand.
Br. Arch.	Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland von Rud. Brandes. 1822 bis 1831. 39 Bände. Schmalkalden, Lemgo.
Bull. Acad. Belg.	Bulletin de l'Academie royale des Sciences et Belles-Lettres de Belgique, Bruxelles.
Bull. Acad. Pétersb.	Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.
Bull. soc. chim.	Bulletin de la Société chimique, Paris.
Bull. soc. d'encourag.	Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale, Paris.
Bull. soc. franç. minér.	Bulletin de la Société minéralogique de France, Paris.
Bull. soc. Mulhouse.	Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.
Bull. soc. St. Pétersb.	Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. St. Petersburg.
C.-B.	Chemisches Centralblatt, Hamburg, Leipzig und Berlin.
C.-B. Bakteriol.	Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde. Jena.
C.-B. Med.	Centralblatt für innere Medizin. Leipzig.
C.-B. Miner.	Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Berlin.
C.-B. Physiol.	Centralblatt für Physiologie. Wien.
Chem. Gaz.	Chemical gazette v. W. Francis. 1842 bis 1859. London.
Chem. Ind.	Die chemische Industrie, Berlin.
Chem. N.	The Chemical News, London.
Chem. Soc. Quart. J.	Quarterly Journal of the Chemical Society of London. 1848 bis 1862. 15 Bände. London.
Chem. Ztg.	Chemiker-Zeitung, Cöthen.
Cimento	Il Cimento, Pisa.
Compt. chim.	Comptes rendus des travaux de chimie par Laurent et Gerhardt. Paris 1849 bis 1851.
Compt. rend.	Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, Paris.
Crell. Ann.	Chemische Annalen von Dr. Lorenz v. Crell. Helmstedt und Leipzig. 1784 bis 1804. 40 Bände.
Crell. chem. J.	Chemisches Journal von Dr. Lorenz Crell. Lemgo 1778 bis 1781. 6 Teile.
Crell. N. Entd.	Die neuesten Entdeckungen in der Chemie, von Dr. Lorenz Crell. Leipzig 1781 bis 1784. 12 Teile.
Danske Vidensk. Selsk. Forh.	Oversight over det Kgl. Danske Videnskabnes Selskabs Forhandlingen, Kopenhagen.
Dingl.	Dingler's Polytechnisches Journal, Stuttgart.
Edinb. J. of Sc.	The Edinburgh Journal of Science by D. Brewster. Edinburg und London 1824 bis 1829. 10 Bände.
Edinb. med. J.	Medical Journal Edinbourgh.
Edinb. phil. J.	The Edinburgh philosophical (und New philosophical) Journal by Rob. Jameson. 1819 bis 1826, 14 Bände; 1826 bis 1854, 57 Bände; 1855 bis 1864, 20 Bände.
Elektrochem. Z.	Elektrochemische Zeitschrift. Berlin.
Gazz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana, Palermo.
Gehl.	Neues allgemeines Journal der Chemie von A. F. Gehlen. Berlin 1803 bis 1805. 6 Bände. — Journal für die Chemie und Physik von A. F. Gehlen, Berlin, und Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie von A. F. Gehlen. Berlin 1806 bis 1810. 9 Bände. Vorläufer von Schweigg.

Ges. Wiss. Götting.	Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
Gilb.	Annalen der Physik, später der Physik und physikalischen Chemie von L. W. Gilbert. Halle und Leipzig 1799 bis 1824. 76 Bände. Vorläufer von Pogg.
Gren A. J. und Gren N. J.	Journal der Physik von F. A. Gren. Halle u. Leipzig 1790 bis 1794, 8 Bände. — 1795 bis 1797, 4 Bände.
Jahrb. Miner.	Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie, Stuttgart.
Jahrb. prakt. Pharm.	Jahrbuch für praktische Pharmacie und verwandte Fächer von Herberger und Winckler, C. Hoffmann und Winckler, Walz und Winckler. Landau bis 1853. 27 Bände.
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the american chemical Society, New York.
J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften; begründet von J. Liebig und H. Kopp, Gießen.
J. Chem. Soc.	Journal of the chemical Society, London.
J. Chim. méd.	Journal de Chimie médicale, Paris.
J. d'agric. prat.	Journal d'agriculture pratique, Paris.
Jenaische Z. oder Jenaische Z. Med. Naturw.	Jenaer Zeitschrift für Medizin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. Leipzig 1864 bis 1871. 6 Bände.
J. f. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, München.
J. Chim. Phys.	Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts par Rosier, dann von Delametherie, dann von Blainville. Paris 1771 bis 1823. 96 Bände.
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute, Philadelphia.
Instit.	L'Institut; section des sciences mathém., physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. Paris.
J. Pharm. und N. J. Pharm.	Journal de pharmacie 1815 bis 1841, 27 Bände. Von 1842 ab Journal de pharmacie et de chimie. (s. d.)
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie, Paris.
J. Phys.	Journal de Physique théorique et appliquée, fondé par d'Almeida, Paris.
J. Phys. Chem.	The Journal of Physikal Chemistry, Ithaca, U. S. A.
J. polytechn.	Journal de l'école polytechnique. Paris 1797. 22 Hefte.
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie, Leipzig.
J. russ. phys. Ges.	Journal de la Société physico-chimique russe, St. Pétersbourg.
J. Sci. Coll. Tokio	The Journal of the College of science, imperial university of Tokio.
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of chemical Industry, London.
Kastn. Arch.	Archiv für die gesamte Naturlehre, von 1830 an, mit dem 19. Bande unter dem Titel „Archiv für Chemie und Meteorologie" von K. W. G. Kastner. Nürnberg 1824 bis 1835. 27 Bände.
Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.	Vgl. unter Danske.
K. Sv. Vet. Akad. Handl.	Kongliga Svenska vetenskaps Academien Handlingar, Stockholm.
Laboratory	Laboratory London 1867, 2 Bände.
Landw. Versuchsstat.	Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen, Berlin.
Mag. Pharm.	Magazin der Pharmacie, zuerst von Haenle, dann von Geiger. Karlsruhe 1823 bis 1831. 36 Bände.
Mém. Acad. Pétersb.	Bulletin de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg.
Mém. de l'acad. des scienc.	Mémoires de l'Académie des Sciences, Paris.
Monatsh.	Monatshefte für Chemie, Wien.
Monit. scient.	Moniteur scientifique de Quesneville, Paris.
Nat.	The Nature.
Naturw. Rdsch.	Naturwissenschaftliche Rundschau.

Nederl. Tijdschr. Pharm. — Nederlandsch Tydschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie onder redactie von Prof. H. Wefers Bettink en C. Guldensteeden Egeling, Haag 1884 bis 1902, erschien von 1868—1881 unter dem Titel Nieuw Tydschrift voor de Pharmacie in Nederland onder redactie von P. J. Haaxmann und 1882—1888 onder redactie von P. J. Haaxmann en W. A. L. Legebeke.
N. Edinb. Phil. J. — vgl. Edinb. phil. J.
N. Jahrb. Miner. — Neues Jahrbuch für Mineralogie. Stuttgart.
N. Jahrb. Pharm. — Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer von G. F. Walz und F. L. Winckler, dann von F. Vorwerk. 1854 bis 1872, 38 Bände. Speyer.
Nova Acta Upsal. — Nova acta regiae societatis scientiarum. Upsala.
N. Quart. J. of sci. — The quarterly Journal of Science, Literatur and Art. London 1816 bis 1827, 22 Bände; New Series, 1827 bis 1830, 7 Bände.
N. Repert. — Neues Repertorium für Pharmacie, herausgegeben von L. A. Buchner. München 1852 bis 1876.
N. Tr. — Journal der Pharmacie und Neues Journal der Pharmacie von J. B. Trommsdorff. Leipzig 1794 bis 1816, 25 Bände, und 1817 bis 1834, 27 Bände.
Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh. — Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademien Handlingar, Stockholm.
Oesterr. Z. Berg-Hüttenw. — Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen. Wien.
Pasteur Ann. — Annales de l'institut Pasteur. Paris.
Pharm. Archs. — Pharmaceutical Archives.
Pharm. J. — The pharmaceutical Journal and Transactions, London.
Pharm. C.-B. — Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt, seit 1857 Chemisches Centralblatt.
Pharm. C.-H. — Pharmaceutische Centralhalle, Berlin.
Pharm. Post — Pharmaceutische Post, Wien.
Pharm. Rev. — Pharmaceutical Review.
Pharm. Trans. — vgl. Pharm. J.
Pharm. Viertelj. — Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie von C. C. Witstein. 1852 bis 1873, 22 Bände.
Pharm. Ztg. — Pharmaceutische Zeitung, Berlin.
Phil. Mag. — Philosophical Magazine and Journal, by Tilloch (and Taylor). London 1798 bis 1826, 68 Bände. Dann wieder von 1851 ab erscheinend.
Phil. Mag. Ann. — The Philosophical Magazine and Annals, by R. Taylor and R. Phillips. 1827 bis 1832, 11 Bände.
Phil. Mag. J. — The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, by Brewster, Taylor and R. Phillips. 1832 bis 1850, 37 Bände.
Phil. Trans. — vgl. Trans. Roy. Soc.
Physikal. Z. [Phys. Zeitschr.] — Physikalische Zeitschrift (Riecke und Simon), Leipzig. Von 1899 ab.
Pogg. — Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorf. Leipzig 1824 bis 1873. Von 1877 bis 1899 von Wiedemann. Von 1900 ab Drude's Annalen.
Polyt. Centr. — Polytechnisches Centralblatt, Berlin.
Polyt. Notizbl. — Polytechnisches Notizblatt, herausgegeben von R. Böttger. Frankfurt a. M. 1846, 49 Bände.
Proc. Am. Acad. — Proceedings of the American Academy of arts and sciences.
Proc. Cambridge Phil. Soc. — Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.
Proc. Chem. Soc. — Proceedings of the Chemical Society of London.
Proc. Roy. Soc. — Proceedings of the Royal Society of London.
Quart. Journ. of Sc. — vgl. N. Quart. J. of sci.
Rec. trav. chim. Pays-Bas — Receuil de travaux chimiques des Pays-Bas, Leiden.
Repert. — Repertorium für die Pharmacie von J. A. Buchner, der erste Band von A. F. Gehlen. Nürnberg und Erlangen 1815 bis 1851.

Abkürzung	Titel
Répert. Chim. appl.	Répertoire de Chimie pure et appliquée. Comptes Rendus des applications de la Chimie en France et à l'Etranger, par Ch. Barreswill, avec la collaboration de Daniel Köchlin, Hervé Mangou, Em. Kopp, de Clermont pour la France; Knapp, Böttger, Sobrero, Rosing, Boutlerow pour l'Etranger. 5 vols. 8⁰. Paris 1858 bis 1863. Von 1864 ab unter dem Titel Bulletin de la Société chimique de Paris.
Report. of Pat. Invent.	Report. of Patent Inventions, London.
Riv. sc. indust.	Rivista scientifica industriale, Florenz.
Sächs. Ber.	Berichte der sächsischen Gesellschaft der Wissenschaft. Leipzig.
Scher. Ann.	Allgemeine Nordische Annalen für die Chemie von Al. Nic. Scherer. Petersburg 1819 bis 1822, 8 Bände.
Scher. J.	Allgemeines Journal der Chemie, herausgegeben von Dr. Al. Nic. Scherer. Leipzig 1799 bis 1803, 10 Bände.
Scher. N. Bl.	Nordische Blätter für die Chemie von Al. Nic. Scherer. Halle 1817, 1 Band.
Schw.	Journal für Chemie und Physik, herausgegeben von Dr. S. C. Schweigger, später in Verbindung mit D. Meinecke, dann mit Fr. W. Schweigger-Seidel, endlich von letzterem allein. Nürnberg und Halle 1811 bis 1833, 69 Bände. Vorgänger von J. prakt. Chem.
Schweiz. Wchschr. f. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie, Zürich.
Sill. Amer. J.	vgl. Am. J. sci. (Sill.)
Sitzungsber. Bayr. Akad.	Sitzungsberichte der bayr. Akademie der Wissenschaften, München.
St. u. Eisen.	Stahl und Eisen. Düsseldorf.
Taschenb.	Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker, herausgegeben bis 1803 von Göttling, bis 1819 von Buchholz, bis 1829 von Trommsdorff. 1780 bis 1829, 50 Bände. Weimar und Jena.
Techn. J. B.	vgl. Wagners Jahresber.
Tidskr. för Phys. og Kem.	Tidsskrift en Nyt Tidsskrift for Physik og Kemi, Kopenhagen.
Trans. Nova Scot. Inst.	Transactions of the Nova Scotian Institute of Science, Halifax.
Trans. Roy. Soc.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Trans. Roy. Soc. of Edinbourgh	Transactions of the Royal society of Edinbourgh.
Upsala Förh.	Upsala Läkareförenings Förhandlingar.
Verh. physik. Ges. Berl.	Verhandlungen der physikal. Gesellschaft in Berlin, 1882—1892.
Vidensk. Selsk. Skr.	vgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.
Wagners Jahresber.	Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie, Leipzig.
Wied. Ann. [Ann. (Wied.)]	Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann). Seit 1900 Annalen der Physik, Leipzig.
Wied. Ann. Beibl.	Beiblätter zu Wiedemann's Annalen, Leipzig.
Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden.
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin.
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie, Hamburg und Leipzig.
Z. Biolog.	Zeitschrift für Biologie. München.
Z. Chem.	Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik; nachher „Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Archiv und kritisches Journal". Herausgegeben von Erlenmeyer, Lewinstein u. a. 1858 bis 1864, 7 Jahrgänge. Erlangen. — Neue Folge, herausgegeben von Beilstein, Fittig und Hübner. Leipzig 1865 bis 1871, 7 Bände.
Z. compr. fl. Gase.	Zeitschrift für komprimierte und flüssigeGase. Weimar.

Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie, Halle. I. Jahrg. (1894—1895) unter dem Titel: Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie.
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften, herausgegeben von GIEBEL und HEINTZ, jetzt von BRANDES unter dem Titel: Zeitschrift für Naturwissenschaften, Stuttgart.
Z. Hygiene	Zeitschrift für Hygiene. Leipzig.
Z. Kryst.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, Leipzig.
Z. Pharm.	Zeitschrift für Pharmacie, bis 1860, herausgegeben von H. HIRZEL, Leipzig.
Z. Physik.	Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften von BAUMGARTNER, seit 1837 von HOLGER. Wien 1832 bis 1840, 7 Bände.
Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie. Straßburg.
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöcheometrie und Verwandtschaftslehre, Leipzig.
Z. prakt. Geol.	Zeitschrift für praktische Geologie.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
abs. oder absol. absolut.
Ae. Aether.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
At.-Gew. Atomgewicht.
Best. Bestimmung.
B. Bildung.
Bzl. Benzol.
ca. circa.
D. Dichte (Spez. Gewicht).
$D.^{16}$ Spez. Gew. bei 16°.
$D.^{20}_{4}$ Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
D. R.-P. Deutsches Reichs-Patent.
Einw. Einwirkung.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Entw. Entwicklung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
Gew. Gewicht.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heiß.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoz.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
konz. konzentriert.
korr. korrigiert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.
mkr. mikroskopisch.
n. normal: dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
% Prozent.
‰ Promille.
%ig prozentig.
‰ig promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
schm. schmelzend, schmilzt.
Schmp. Schmelzpunkt.
sd. siedend, siedet.
Sdp. Siedepunkt.
sll. sehr leicht löslich.
spez. Gew. spezifisches Gewicht.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
T. Teil, Teile.
Temp. Temperatur.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unter dem Mikroskop.
V. Vorkommen.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vers. Versuch.
W. Wasser.
w. warm.
Wrkg. Wirkung.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdopplung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge.

Inhalt

der zweiten Abteilung des zweiten Bandes.

Baryum.

Strontium.

Calcium.

Magnesium.

Magnesium und Bor.

Magnesium und Kohlenstoff.

Beryllium.

Beryllium und Kalium.

Beryllium und Rubidium.

Beryllium und Lithium.

Beryllium und Natrium.

Beryllium und Calcium.

Aluminium.

Aluminium und Brom.

Aluminium und Jod.

Aluminium und Phosphor.

Aluminium und Bor.

Aluminium und Kohlenstoff.

Aluminium und Kalium.

Aluminium und Rubidium.

Aluminium und Cäsium.

Aluminium und Lithium.

Aluminium und Natrium.

Ergänzungen und Berichtigungen.

BARYUM.

Uebersicht: A. *Geschichte*, S. 1. — B. *Vorkommen*, S. 1. — C. *Verarbeitung der Rohmaterialien*, S. 2. — D. *Darstellung des Metalls*, S. 7. — E. *Physikalische Eigenschaften*, S. 9. — F. *Chemisches Verhalten*, S. 9. — G. *Atomgewicht*, S. 10. — H. *Allgemeines über die Verbindungen des Baryums.* a) Wertigkeit, S. 10. — b) Spektrum u. Flammenfärbung, S. 10. — c) Physikal. Eigenschaften der Verbb. im allgemeinen, S. 11. — d) Chemisches Verhalten der Verbb. im allgemeinen, S. 11. — e) Verunreinigungen der käufl. Ba-Verbb., S. 12. — f) Verwendung der Verbb., S. 12. — J. *Analytisches*, S. 12.

A. Geschichte. — Die „Baryterde" wurde 1774 von Scheele (*Opusc.* **2**, 262) entdeckt und den „absorbierenden" oder „alkalischen" Erden (terrae absorbentes) Kalk und Magnesia an die Seite gestellt. Das metallische Ba wurde 1808 von H. Davy erhalten, doch war das Amalgam bereits vorher von Berzelius und Pontin dargestellt worden.

B. Vorkommen. — Nimmt man die Dicke der Erdrinde zu zehn Meilen an, so besteht sie in ihrem festen Teile zu 0.03% aus Baryum. Clarke (*Chem. N.* **61**, 31; *J. B.* **1890**, 416). — Als erste Quelle der irdischen Ba-Verbb. sind die Urgesteine anzusehen. Dieulafait (*Compt. rend.* **87**, (1879) 934). — *Die hauptsächlichsten Baryummineralien* sind die folgenden: Witherit ist $BaCO_3$; ist das Ba teilweise durch Ca vertreten, so kommt das Karbonat als Alstonit sowie als Barytocalcit, Bromlit und Neotyp vor. — Auch sog. Barytsalpeter, $Ba(NO_3)_2$, findet sich in der Natur. — Als Sulfat findet sich das Ba entweder allein, im Baryt oder Schwerspat, $BaSO_4$, oder vergesellschaftet mit Sr im Barytocoelestin, $(Ba,Sr)SO_4$, oder mit Ca im Kalkbaryt, $(Ca,Ba)SO_4$. — Ein Vanadat ist der Volborthit $[(Cu,Ca,Ba)OH]_3VO_4,6H_2O$; ein Phosphat der Uranocircit oder Baryumuranit, $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2,8H_2O$ — In Gemeinschaft mit Mn-Oxyden findet sich Ba im Psilomelan, in kleinerer Menge auch in anderen Mn-Erzen. — Bez. des Vorkommens in Silikaten muß auf das Kap. Silicium (vgl. Bd. III, 1) verwiesen werden; die hauptsächlichsten, Ba-haltigen Silikate sind der Brewsterit, Harmotom, Hyalophan, Oellacherit; vgl. daher besonders diese. — In geringer Menge wurde Ba mehrfach beobachtet in Feldspäthen, in Phillipsit, Chabasit, in Granit, Gneiß, Glimmerschiefer, Geschiebethon und Mergel, in Marscherde, in verschiedenen Kalken u. a. m. Ueber die außerordentlich große Verbreitung in Silicatgesteinen vgl. Hillebrand (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 81; *J. B.* **1894**, 584). — Fernerhin fanden sich Spuren von $BaCO_3$ in dem bunten Sandstein aus der Umgegend von Göttingen. Lutterkorth (*Ann.* **100**, 296; *J. B.* **1856**, 333). — Der Schlamm von beiden Ufern des Nils ist auf weite Strecken hin von kleinen Spuren $BaCO_3$ durchdrungen. Knop (*Landw. Versuchsstat.* **17**, 65; *Arch. Pharm.* [3] 5, (1874) 275). Ueber die Verbreitung des Ba in Gesteinen und Quellen vgl. Delkeskamp (*Z. prakt. Geol.* **1901**, 117; *C.-B.* **1902**, I, 1128). — Spuren von Ba finden sich in den Mineralwässern von Pyrmont, Brandes (*Schw.* **45**, (1825) 369), Fresenius (*J. prakt. Chem.* **95**, 151; *J. B.* **1865**, 929); von Kreuznach, Löwig, von Luhatschivitz, Planiava, sowie in vielen anderen Mineralwässern. Fresenius. Das Quellwasser von Boston Spa enthält die verhältnismäßig große Menge von 41 T. $BaCl_2$ auf 100000 T. Wasser. Richards (*Analyst* **26**, 68; *C.-B.* **1901**, I, 911). Das W. des Bades Luxeuil in Frankreich setzt einen braunen, Ba-haltigen Stoff ab. Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* **18**, (1822) 221; *Berzel. J. B.* **2**, 50). — Ba findet sich auch im Meerwasser, aus dem es in verhältnismäßig großer Menge in die Seepflanzen, weniger reichlich in die Kalkschalen der Seetiere übergeht. Forchhammer (*Om Sövandet's Bestanddele, Kopenhagen* **1859**, 14). — Das Vorkommen in der Asche der Landpflanzen wurde bereits von Scheele (*Opusc.* **1**, 258) beobachtet und später von anderen Forschern bestätigt; so wurde es außer in der Asche des Buchenholzes noch im Holz von Föhren, Eichen und Birken nachgewiesen. Forch-

HAMMER (*Pogg.* **91**, 568; *J. B.* **1854**, 324). — Ueber Vorkommen im Gichtstaub oberschlesischer Hochöfen vgl. SCHWARZ (*Dingl.* **218**, 219; *J. B.* **1875**, 198).

C. Verarbeitung der Rohmaterialien. I. *Verarbeitung von $BaCO_3$.* — Als $BaCO_3$ wird Witherit verwendet, jedoch werden auch künstliche Ba-Karbonate, z. B. solche aus Melasserückständen, aufgearbeitet. — 1. *Durch Erhitzen von $BaCO_3$ für sich allein.* — a) Erhitzt man zwecks Vertreibung des CO_2 Baryumkarbonat für sich allein, so findet in dem Maße, wie sich BaO bildet, Schmelzen statt, welches die weitere Zers. der M. verhindert. Erhitzt man aber $BaCO_3$ im Gemisch mit Chromeisenstein, so bleibt die M. porös und der Prozeß verläuft schneller. Das BaO wird dann mit W. ausgezogen. KESTNER (*Bull. soc. chim.* [3] 7, (1892) 708; *C.-B.* **1893**, I, 181). Den gleichen Zweck erreicht man durch luftdichten Abschluß des Brennofens nach außen hin und durch Anwendung solchen Brennmaterials, welches keine W.-Dämpfe entwickelt. FELD (*D. R.-P.* 101734 (1897); *C.-B.* **1899**, I, 1118). — b) Man schmilzt das $BaCO_3$ mittels des elektrischen Stromes in einem geschlossenen Gefäß, wobei das entweichende CO_2 gewonnen wird. SCHULZE (*D. R.-P.* 108599 (1899); *C.-B.* **1900**, I, 1152).

2. *Durch Erhitzen von $BaCO_3$ in H_2O-Dampf oder in H_2S.* — a) Beim Glühen von $BaCO_3$ im W.-Dampf entsteht $Ba(OH)_2$. PRIESTLEY. Witherit läßt sich durch Glühen in überhitztem W.-Dampf viel leichter in $Ba(OH)_2$ überführen als künstliches $BaCO_3$. HEINZ (*Chem. N.* **85**, 206; *C.-B.* **1902**, I, 1267); LENOIR (*Originalmitteil. in Wagners Jahresber.* **1867**, 256) gibt dagegen an, das gefälltes $BaCO_3$ durch einstündiges Glühen im W.-Dampf fast völlig, Witherit in erbsengroßen Stücken bei vierstündiger gleicher Behandlung dagegen nur zu 87.7% zersetzt wird. JAQUELAIN (*Compt. rend.* **32**, 877; *J.-B.* **1851**, 335) glüht ein Gemenge von $BaCO_3$ mit $CaCO_3$ und Kohle (vgl. 3) in überhitztem W.-Dampf; LEPLAY (*D. R.-P.* 28757 (1883); *Dingl.* **254**, 436; *J. B.* **1884**, 1737; *D. R.-P.* 36716 (1886); *Ber.* **19**, (1886) 860 (Ref.)) verwendet einen Zusatz von Alkalikarbonat, welches bei dem Verfahren neben dem Witherit in Hydroxyd übergeführt wird, und erhitzt den W.-Dampf höher, als die Temp. des schmelzenden $Ba(OH)_2$ beträgt. — b) $BaCO_3$ wird bei 450° einem H_2S-Strome ausgesetzt, wodurch es in BaS übergeht, welches dann bei gleicher Temp. durch W.-Dampf unter Rückgewinnung des H_2S in Oxyd verwandelt wird. LEROY u. SEGGY (*D. R.-P.* 100969 (1899); *C.-B.* **1899**, I, 863).

3. *Durch Erhitzen von $BaCO_3$ mit Kohle oder kohlehaltigen Substanzen.* — a) Man erhitzt ein Gemenge von $BaCO_3$ mit $^1/_{10}$ T. Kienruß oder Kohle, nachdem man die M. mit etwas Traganthschleim oder fettem Oel zu einem Teig geformt hat, in einem mit Kienruß gefütterten, gut verschlossenen Tiegel zur Weißglut. PELLETIER. In Nordfrankreich glühte man 3 T. Witherit mit 2 T. Steinkohlenklein in Oefen von der Art der Sodaöfen sechs Stunden lang unter beständigem Durcharbeiten, zog dann heraus und ließ in verschlossenen Zylindern erkalten. LUNGE (*Dingl.* 202, 76; *Wagners Jahresber.* **1871**, 322). Glüht man künstliches $BaCO_3$ mit 0.1 T Steinkohlenpulver, so werden 61.2% desselben zersetzt, verwendet man 0.2% Kohle, so werden 71.7% $BaCO_3$ umgewandelt; von Witherit oder vorher geglühtem, künstlichem $BaCO_3$ zersetzen sich unter gleichen Umständen nur 18%. SCHEURER-KESTNER (*Bull. soc. Mulhouse* **36**, (1866) 448); RIVIÈRE (*Bull soc. Mulhouse* **36**, (1866) 438). Das so dargestellte BaO enthält Kohle und, wenn die angewandte Kohle N-haltig war, auch $Ba(CN)_2$; erhitzt man jedoch das Gemenge von $BaCO_3$ und C im Flammofen und leitet über das noch C-haltige Prod. O, so verbrennt die Kohle, ohne daß bei der so erhaltenen hohen Temp. $BaCO_3$ regeneriert wird. TESSIÉ DU MOTHEY (*Bull. soc. chim.* [2] **8**, 454; *J. B* **1867**, 908). — Das durch Glühen mit kohlehaltigen Körpern entstehende, geschmolzene BaO wird vorteilhaft sofort in einen kühleren Raum abgezogen und mit W.-Dampf behandelt, wodurch es der Einw. des CO_2 entzogen und ll. gemacht wird. Enthielt das $BaCO_3$ auch $BaSO_4$ (Saturationsschlamm), so wird während des Glühens Eisenstein zugegeben oder der S durch Behandeln mit Wassergas als H_2S entfernt. Vorteilhaft wird das Erhitzen unter Zuschlag von $CaCO_3$ oder $MgCO_3$ ausgeführt, SCHNEIDER (*D. R-P.* 42468 (1887); 44010 (1887); *Ber.* **21**, (1888) 334 (Ref.); 866 (Ref.)), oder unter Zuschlag von bei der Entzuckerung erhaltenem Preßschlamm, HÖNDORF, BECKER u. Co. (*D. R.-P.* 60908 (1891); *Ber.* **25**, (1892), 393 (Ref.)), vorteilhaft unter Absaugen des CO_2 HÖNDORF, BECKER u. Co. (*D. R.-P.* 77002 (1894); *C.-B.* **1894**, II, 936). Ueber eine zweckmäßige Ausführung der Darst. von BaO aus $BaCO_3$ durch Glühen mit Kohle: BAD. ANILIN u. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 190955 (1906); *C-B* **1907**, II, 1999). Ueber Apparatur der Darst. von BaO durch Glühen von $BaCO_3$ mit Kohle, sowie der Darst. von $Ba(CN)_2$ und $Ba(SCN)_2$ durch Glühen von $CaCO_3$ mit Kohle und Sulfaten vgl. FELD (*D. R.-P.* 149803 (1901); *C.-B.* **1904**, I, 974). — b) Man erhitzt Witherit mit BaC_2 unter Luftabschluß nach: $3BaCO_3 + BaC_2 = 4BaO +$

5CO. Statt des Witherits kann auch $BaSO_4$, $BaCl_2$ u. a. m. verwendet werden. Frank (*D. R.-P.* 135330 (1901); *C.-B.* **1902**, II, 1083). — c) Aus Melasserückständen. — Dieselben werden im Ofen unter Zuleitung von etwas Leuchtgas erhitzt, wobei 25% des $BaCO_3$ in BaO übergehen und nach fünfmaligem Extrahieren und Reduzieren 73.3% des Barytes in $Ba(OH)_2$ verwandelt werden. Leplay u. Radot (*Monit. scient.* [3] **15**, 1194; *J. B.* **1885**, 2077). — Benutzt man das so dargestellte BaO zur Gewinnung von $Ba(OH)_2$, so muß man beim Auslaugen mit sd. W. beständig umrühren, da die M. sonst schnell erhärtet. Lunge; Nicklès (*Am. J. sci. Sill.* [2] **16**, (1853) 276). — d) Man neutralisiert wss. HCl in der Siedehitze mit $BaCO_3$; überschüssig zugesetztes $BaCO_3$, dessen Wirkung noch durch etwas $Ba(OH)_2$ verstärkt wird, veranlaßt, daß anfangs in Lsg. gegangenes Pb, Fe, Mg und Ca wieder völlig gefällt wird.

II. *Verarbeitung von $BaSO_4$ (Schwerspat).* 1. *Verarbeitung auf BaS.* — Man glüht ein inniges Gemenge von 100 T. Schwerspath und 20 T. Steinkohlenpulver entweder im reduzierenden Feuer des Flammofens oder in verklebten Tiegeln, wobei bis zu 83% des $BaSO_4$ zersetzt werden. Scheurer-Kestner. Watts verwendet auf 100 T. Schwerspat 33 T. bitumenreiche Steinkohle; Grüneberg (*J. prakt. Chem.* **60**, 168; *J. B.* **1853**, 338) formt diese Mischung noch mit h. Steinkohlenteer zu Ziegeln, die er mit Lehm umkleidet und in Schachtöfen glüht; nach Langsdorf (*Polyt. Centr.* **1868**, 1507; *Wagners Jahresber.* **1868**, 314) wird eine ähnliche Mischung zweimal im Flammofen gebrannt; Lunge beschreibt ein Verfahren, nach welchem 100 T. Schwerspat mit 66.7 T. magerer Steinkohle geglüht werden. Als Reduktionsmittel empfehlen Lenoir (*Originalmitteilung in Wagners Jahresber.* **1867**, 256) 20 bis 25% Asphaltpech; Nicklès (*Bull. soc. Mulhouse* **39**, 435; *Wagners Jahresber.* **1869**, 274) ein Gemenge von Kohle mit Sägespänen; Wurtz (*Dingl.* **125**, 275; *J. B.* **1852**, 360) sowie Gibbs Glühen in Leuchtgas; schließlich Lenoir Reduktion durch Erhitzen im Petroleumdampf. Die Anwendung von Holzkohle ist weniger zweckmäßig als diejenige von Steinkohle, da $^1/_8$ Gew. des Schwerspats an Holzkohle nur 42.5% des $BaSO_4$ zersetzt, während die gleiche Menge Steinkohle 95%, Rivière (*Bull. soc. Mulhouse* **36**, (1866) 448) 70%, Scheurer-Kestner, des Schwerspats reduziert. Glüht man, wie es früher meist geschah, 1 T. Holzkohle mit vier T. Schwerspat in einem verklebten Tiegel, so müssen diese Materialien sehr fein gepulvert und innig vermischt sein, doch ist auch dann ein Zusatz von Harz, Oel oder Mehl zweckmäßig. Berzelius (*Lehrb.* 5. Aufl. 2, 136), empfiehlt eine Mischung von 8 T. Schwerspat, 1 T. Holzkohle, 2 T. Harz und 2 T. Roggenmehl; Liebig (*Ann.* **35**, (1840) 115) formt aus 1 T. Schwerspat und $^1/_4$ T. Kohle mit Kleister von $^1/_8$ T. Mehl Stangen, welche zwischen Kohlen geglüht werden; sobald der Ofen völlig glühend ist, bedeckt man die Kohlen mit Asche und verschließt ihn.

2. *Weiterverarbeitung des BaS, sowie Verfahren, bei welchen BaS als Zwischenprod. entsteht.* a) *Verarbeitung auf BaO bzw. $Ba(OH)_2$.* — α) Man glüht in Tiegeln ein Gemenge von 12 T. Schwerspat, 5 T. Steinkohle und 6 T. Kreide und zieht die entstandene M. mit W. aus. Die so erhaltene Lsg. von $Ba(OH)_2$ enthält nur wenig BaS. Lenoir. — β) Man zersetzt das durch Reduktion von $BaSO_4$ mit Kohle gebildete BaS mit Wasser. Ziomczynski (*D. R.-P.* 20276 (1882); *J. B.* **1883**, 1695; *D. R.-P.* 27157 (1883); *Ber.* **17**, (1884) Ref. 510). Trägt man den Schwerspat in geschmolzenes NaCl oder KCl ein, so hinterbleibt er nach schnellem Abkühlen der Schmelze und Ausziehen mit W. in sehr fein verteilter, für weitere Bearbeitung geeigneter Form. Setzt man zu der Schmelze noch Kohlenruß und leitet Wasserdampf ein, so hinterbleibt beim Ausziehen $Ba(OH)_2$. Konther (*D. R.-P.* 31356 (1884); *Ber.* **18**, (1885) Ref. 350; *J. B.* **1885**, 2077). Zur Gewinnung von $Ba(OH)_2$ wird der zu BaS reduzierte Schwerspat entweder warm in viel W. gelöst oder unter Anwendung von Dampf längere Zeit bei 50° bis 60° mit wenig W. behandelt, so daß eine konz. Lsg. entsteht. Diese enthält Baryumpolysulfid und $Ba(OH)_2$, welch letzteres beim Erkalten auskristallisiert. Zur Entfernung des noch in den Kristallen enthaltenen BaS behandelt man ihre Lsg. mit einer solchen von ZnO und Zn in wss. $Ba(OH)_2$, wodurch die Verunreinigungen gefällt werden. Auch das in Lsg. bleibende Baryumpolysulfid kann noch verwertet werden. A. Rose (*D. R.-P.* 9828 (1878); *J. B.* **1880**, 1281). Unternimmt man die Reduktion des Schwerspates durch Kohle bei Ggw. von Na_2SO_4, so kann man durch Ausziehen des Glühproduktes mit h. W. direkt $Ba(OH)_2$ gewinnen; das entstehende Na_2S gibt dabei mit etwa vorhandenem $Ba(SH)_2$, NaSH und $Ba(OH)_2$. Mactear (*Dingl.* **262**, 287; *J. B.* **1886**, 2061). — $BaSO_4$ wird mit Teer und Kohle reduziert und das entweichende Ge-

menge von CO und CO_2 aufgefangen; alsdann wird CO_2 in die filtrierte Lsg. des BaS eingeleitet und der entweichende H_2S zu S oxydiert oder zur Reduktion weiterer Mengen $BaSO_4$ verwandt. Das $BaCO_3$ wird in einem Strome von CO mit Kohle und Teer erhitzt, wobei sich CO_2 und BaO bildet, welch letzteres zur Darst. von BaO_2 Verwendung findet. Brochocki (*J. Soc. Chem. Ind.* 11, 707; *J. B.* **1892**, 2704). Ein ähnliches Verfahren vgl. v. Dienheim (*D. R.-P.* 64349 (1891); *Ber.* 25, (1892) Ref. 925). — γ) Man erhitzt im elektrischen Ofen vier Mol. $BaSO_4$ mit 4 At. Kohle. Hierbei bildet sich zunächst BaS nach: $4BaSO_4 + 4C = BaS + 3BaSO_4 + 4CO$, worauf BaS mit dem noch übrigen $BaSO_4$ nach: $3BaSO_4 + BaS = 4BaO + 4SO_2$ reagiert. Carbid entsteht hierbei nicht. Das entstehende Prod. wird durch Umkristallisieren gereinigt. Jacobs (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 391; *C.-B.* **1902**, I, 971). Erhitzt man $BaSO_4$ mit einer nicht zu großen Menge Kohle im elektrischen Ofen, so entsteht zu 40 % BaS und zu 60 % BaO; Bradley u. Jacobs (*D. R.-P.* 111667 (1898); *C.-B.* **1900**, II, 606). — δ) Der Schwerspat wird mit Fe_2O_3 auf 1000 bis 1200° erhitzt, wobei SO_2 und O entweichen und eine Verb. von BaO und Fe_2O_3 zurückbleibt, welche durch W. nicht zerlegt wird. Diese wird bei Rotglut mit H behandelt, wobei das Fe_2O_3 zu Fe reduziert wird, und darauf entweder mit W. ausgezogen, oder mit BaS nach: $Fe_2 + BaO + 2BaS + 2H_2O = 3BaO + 2FeS + 2H_2$ umgesetzt. Maumené (*Dingl.* **244**, (1882) 254; *D. R.-P.* 17385 (1881)). — ε) Man erhitzt im elektrischen Ofen ein Gemisch von $BaSO_4$ mit einem natürlichen Metallsulfid, z. B. nach: $7BaSO_4 + 2FeS = 7BaO + Fe_2O_3 + 9SO_2$, wobei sich jedoch als Nebenprod. Baryumeisensulfoxyde bilden. Daher pulvert man das Prod., vermengt es mit 10 % Kohle und erhitzt es zwecks Reduktion, worauf man das BaO mit W. auslaugt. Schulze (*D. R.-P.* 177613 (1904); *C.-B.* **1906**, II, 1744). — ζ) Man schmilzt $BaSO_4$ unter Luftabschluß mit Fe, wobei außer FeS und Fe_2O_3 auch BaO erhalten wird. Projahn (*D. R.-P.* 112173 (1899); *C.-B.* **1900**, II, 607). — η) Man elektrolysiert Lsgg. von $BaCl_2$ (herrührend aus Melasse, oder auch aus BaS, welches durch Reduktion von $BaSO_4$ gewonnen wurde) unter Verwendung poröser Scheidewände, mittels Kupferkathoden und Eisenanoden. Dieses System, welches für sich bereits ein Element bildet, erlaubt die Benutzung einer nur geringen Spannungszufuhr. War die Lsg. konz., so scheidet sich $Ba(OH)_2$ in Kristallen aus. Das sich an der Anode bildende $FeCl_2$ wird zur Ueberführung neuer Mengen von BaS oder $BaCO_3$ in $BaCl_2$ verwendet. Taquet (*Franz. Pat.* 225553 (1892); *Monit. scient.* [4] 7, *Pat.* 177; *J. B.* **1893**, 470). — Man elektrolysiert Lsgg. von BaS bei einer Konzentration von mindestens 90 g im Liter unter Anwendung eines Diaphragmas bei 50°. Die Kathode besteht aus Fe oder Ni. Das CO_2 der Luft ist durch eine Petroleumschicht abzuschließen. Das an der Kathode entstehende $Ba(OH)_2$ kristallisiert erst beim Erkalten aus; an der Anode findet ohne Oxydation B. von Polysulfid statt. Eine Oxydation beginnt erst, wenn der Gehalt der Lsg. unter 90 g im Lit. gesunken ist; alsdann erschwert das sich abscheidende BaS_2O_3 die Stromleitung und das Verf. ist zu unterbrechen oder dem Elektrolyten ist NaCl zuzusetzen, wodurch jedoch die vorher unl. Eisenanode löslich wird und sich das gebildete $FeCl_2$ mit dem Sulfid umsetzt. Brochet u. Ranson (*D. R.-P.* 129324 (1901); *C.-B.* **1902**, I, 838). Vgl. auch bei BaS. Bei der elektrolytischen Darst. erhält man das $Ba(OH)_2$ als an der Kathode festhaftend und somit leicht aus dem Bade entfernbar, wenn man dem Elektrolyten Fe-Salze zusetzt. Das Fe schlägt sich dann schwammig an der Kathode nieder und hält das $Ba(OH)_2$ zusammen. H. u. W. Pataky (*D. R.-P.* 95754 (1897); *C.-B.* **1898**, I, 648). — ϑ) Durch Entschwefelung der wss. Lsg. von BaS durch Kochen mit CuO, Darcet, A. Vogel (*N. Tr.* **3**, II, (1818) 545), oder Cu_2O. Stahlschmidt (*Pogg.* **128**, (1866) 467). — ι) Durch Kochen der wss. Lsg. von BaS mit ZnO-haltigem Zn-Staub, Stahlschmidt; mit ZnO, $Zn(OH)_2$ oder Zinkweiß, Asselin (*Polyt. Centr.* **1855**, 58; *Wagners Jahresber.* **1855**, 109); Kuczynski (*Dingl.* **135**, 455; *J. B.* **1855**, 856); A. Müller (*J. prakt. Chem.* **82**, 52; *J. B.* **1861**, 182); durch $Zn(OH)_2$, Rosenstiehl (*Bull. soc. Mulhouse* **40**, (1870) 129), oder durch Zinkweiß mit oder ohne Zugabe von metallischem Zink. Nicklès (*Bull. soc. Mulhouse* **39**, (1869) 435). Nach Lalande

(*D. R.-P.* 41991 (1887); *Ber.* **21**, (1888) 200 (Ref.)) suspendiert man ZnO in einer zur Lsg. ungenügenden Menge von NaOH und behandelt alsdann mit BaS; während sich $Ba(OH)_2$ bildet, entsteht auch ZnS, welches durch Rösten wieder in ZnO verwandelt wird. Enthält das nach diesen Methoden dargestellte $Ba(OH)_2$ noch lösliche S-Verbb., so entfernt man dieselben durch Glühen mit etwas $Ba(NO_3)_2$. A. Müller. — ϰ) Entschwefelung mittels Braunstein war bereits von Riegel (*Jahrb. prakt. Pharm.* **12**, 105; *Berzel. J. B.* **27**, 85) vorgeschlagen worden, doch gab Mohr (*Arch. Pharm.* [2] **76**, (1854) 21) an, daß derselbe selbst beim Kochen wirkungslos sei. Diese Angabe Mohr's scheint falsch zu sein. Die Lsg. von BaS wird mit fein gepulvertem MnO_2 oder ausgewaschenem Weldonschlamm versetzt und bei 38° Luft hindurchgeleitet. Hierbei verwandeln sich $^2/_3$ des Sulfides in Hydroxyd, der Rest in unl. Hyposulfit, und $^1/_3$ des im BaS enthaltenen S mengt sich dem MnO_2 bei; dieser kann durch Kohlenteer-Naphta entzogen werden, worauf das zurückgewonnene MnO_2 eine Ausbeute von 80% an $Ba(OH)_2$ liefert, da die Naphta die B. von BaS_2O_3 verhindert. Pattinson (*Engl. Pat.* 16989 (1884): *Ber.* **19**, (1886) 124 (Ref.); *J. B.* **1886**, 2061). — Ueber die Wirkung anderer Metalloxyde vgl. bei BaS. — Vgl. übrigens auch bei BaO und $Ba(OH)_2$.

b) *Verarbeitung auf* $BaCO_3$. — Will man das entstehende BaS auf Karbonat verarbeiten, so kann man die Schmelzung und Zers. des $BaSO_4$ durch Zusatz von Kalium- oder Natriumverbb. erleichtern. So glüht Buchholz (*Gehl.* **1**, (1803) 310) vier T. Schwerspat mit $^1/_2$, besser einem T. Kohle und einem T. Kochsalz; Kuczynski (*Dingl.* **135**, 455; *J. B.* **1855**, 856) verwendet 100 T. Schwerspat, 200 T. NaCl und 15 T. Kohle, Duflos (*Arch. Pharm.* [1] **36**, (1831) 275) benutzt 12 T. Schwerspat, 3 T. Na_2SO_4 und 2 (besser 3) T. Kohle. — α) Durch Umsetzung von $BaSO_4$ ohne Reduktion mit Karbonaten, vgl. bei $BaSO_4$. — β) Durch Umsetzung mit Karbonaten nach vorheriger Reduktion. Man bringt ein Gemenge von 10 T. Schwerspat, 2 T. Kohle und 5 T. K_2CO_3 durch mehrstündiges Erhitzen auf Rotglut zum Schmelzen und laugt die Schmelze mit W. aus. Anthon (*Repert.* **59**, 326). — γ) $BaSO_4$ wird mit Kohle reduziert und das mit W. aufgenommene Reduktionsprod. mit soviel Zucker, Melasse oder Zuckersirup versetzt, daß auf 1 Mol. $Ba(OH)_2$ 1 Mol. Zucker kommen. Beim Aufkochen der Fl. fällt Ba-saccharat nieder, das mit CO_2 in $BaCO_3$ und Zuckerlsg. zerlegt wird. Die von dem Ba-saccharat getrennte Mutterlauge, welche die Nichtzuckerstoffe der Melasse und $Ba(SH)_2$ enthält, wird eingedampft und kalciniert, wobei abermals $BaCO_3$ erhalten wird. Wackenroder (*D. R.-P.* 41154 (1886); *Monit. scient.* [4] **1**, 1215; *J. B.* **1887**, 2559; *D. R.-P.* 49013 (1888); *C.-B.* **1890**, I, 416). — Vgl. ferner bei $BaCO_3$.

c) *Verarbeitung auf* $BaCl_2$. α) *Chlor als Chlorierungsmittel.* — BaS wird im Cl-Strom behandelt, wobei sich nach: $5BaS + 4Cl_2 = BaS_5 + 4BaCl_2$ Polysulfid bildet. Dieses ist im Cl-Strom nur schwierig weiter zersetzbar, reagiert dagegen in wss. Lsg. nach z. B.: $BaS_3 + S_2Cl_2 = BaCl_2 + 5S$. Man setzt die Chlorierung im Cl-Strome so lange fort, bis das sich hierbei bildende S_2Cl_2 zur Zers. des gleichzeitig entstandenen Polysulfids ausreicht. Konsortium für elektrochem. Industrie (*D. R.-P.* 162913 (1904); *C.-B.* **1905**, II, 1059). — β) *$MnCl_2$ als Chlorierungsmittel.* — Man bringt in die vorgewärmte Muffel eines Sodaofens ein inniges Gemenge von Schwerspat und Steinkohle und fügt $MnCl_2$-Lauge hinzu, welche als Nebenprod. von der Cl-Fabrikation erhalten wurde und welche mittels Kreide oder Witherit von überschüssiger HCl befreit wurde; die M. wird durch Abdampfen bis zur B. eines steifen Breies eingedickt, welcher alsdann im heißesten Teil eines Flammofens eine Stunde lang auf Rotglut erhitzt und dadurch in eine schwarze M. von der Konsistenz der rohen Soda verwandelt wird; diese M. enthält neben etwas BaS_2O_3 noch MnS, FeS und CaS. Sie wird durch mehrtägiges Liegen an der Luft aufgelockert, wobei sich das BaS_2O_3 in $BaSO_4$ verwandelt, und alsdann mit h. W. ausgelaugt. Falls die Lauge BaS enthält, so entfernt man dieses durch Zusatz von Manganlauge, enthält sie dagegen $MnCl_2$, so fällt man dieses durch BaS. Kuhlmann (*Ann. Chim. Phys.* [3] **54**,

386; *Wagners Jahresber.* 1858, 199). — γ) *$CaCl_2$ bzw. $MgCl_2$ als Chlorierungsmittel.* — Man schmilzt 2 T. Schwerspatpulver mit einem T. $CaCl_2$, v. DRIESSEN, oder 30 T. Schwerspat mit 2 T. $CaCl_2$ und 7 T. Kohle (später bzw. 4, 2 und 1 T. Kienruß). DUFLOS (*Schw.* 65, (1832) 236). ASSELIN (*Polyt. Centr.* 1855, 58; *J. B.* **1855**, 109) verwendet gleiche Mol. Schwerspat und $CaCl_2$, dazu vier % Kohle, GODIN (*Dingl.* **171**, 316; *Wagners Jahresber.* **1864**, 256; **1866**, 252) benutzt 100 T. Schwerspat, 35 bis 50 T. Kohle, 15 bis 25 T. Kalkstein und 40 bis 60 T. $CaCl_2$. Vgl. auch DULLO (*Deutsche Industr.-Ztg.* **1865**, 18; *Wagners Jahresber.* **1865**, 318). Durch starkes Erhitzen von $BaSO_4$ mit $CaCl_2$ und Holzkohle unter Zusatz von etwas Kreide oder Kalkstein erhält man direkt $BaCl_2$. Im Rückstand bleibt Calciumsulfid und -oxysulfid. MACTEAR (*Engl. Pat.* 1915 (1885); *Dingl.* **262**, 288; *J. B.* **1886**, 2062). Besser versetzt man bis zur beginnenden Zers. konzentrierte $CaCl_2$- oder $MgCl_2$-Lsg. direkt mit der äquivalenten Menge $BaCO_3$, erhitzt die Mischung auf 200° und zieht das Chlorid aus der weißen, porösen M. mit W. aus. WACKENRODER (*D. R.-P.* 36388 (1885); *Ber.* **19**, (1886) 633 (Ref.); *J. B.* 1886, 2063). — Man röstet das $BaSO_4$ mit $CaCl_2$, ev. unter Zugabe von Kohle, zieht das entstandene $BaCl_2$ mit W. aus, fällt die Lsg. mit Ammoniumkarbonat und glüht das so erhaltene $BaCO_3$ mit Kohlenstaub. LEIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, 510; *C.-B.* **1890**, II, 495). — 1000 Kilo $BaSO_4$ werden mit 500 Kilo Kohle und 100 Lit. $CaCl_2$-Lauge vom Weldonverfahren gemischt, getrocknet und geschmolzen. Es bildet sich $BaCl_2$ und CaS, welche durch Auslaugen getrennt werden. Die in den $BaCl_2$-Laugen noch vorhandenen Sulfide werden durch Einblasen von Luft in Hyposulfite verwandelt und nach dem Versetzen mit etwas $CaCO_3$ auf 50° bis 60° erhitzt, wobei sie in unlösl. Sulfate übergehen. KOLB (*Z. angew. Chem.* 1889, 293; **1889**, 2658). MITSCHERLICH empfiehlt für die Reduktion einen Zusatz von Eisenfeile; D'HEUREUSE (*Pogg.* **75**, 276, *J. B.* **1847** u. **1848**, 372) fand Fe bereits ohne Kohle genügend. Vgl. auch bei $BaSO_4$. — Hierher gehört auch das folgende Verfahren, obwohl dasselbe als Endprodukt $BaCO_3$ liefert: Fein gemahlener Schwerspat wird im Flammofen mit 1 Aeq. $CaCl_2$, 4 Aeq. Kohle und 0.5 Aeq. Fe in Drehspänen erhitzt, die erhaltenen Chloride werden gelöst und in die Lsg. ein Gemenge von NH_3 und CO_2 eingeleitet oder auch mittels Kalkmilch und gepreßtem CO_2 gefällt; auch $CaCO_3$ setzt sich mit $BaCl_2$ bei Ggw. von CO_2 unter Druck in ähnlicher Weise um. LIEBER (*D. R.-P.* 22364 (1882); *J. B.* **1883**, 1696). Der wss. Auszug des rohen Baryumsufildes wird mit Abfalllaugen der Kaliindustrie umgesetzt, wozu Anwendung von Druck erforderlich ist; hierbei fällt $Mg(OH)_2$ aus und $BaCl_2$ bleibt in Lsg. HEINZ (*D. R.-P.* 186738 (1907); *C.-B.* **1907**, II, 1286). Aus der Lsg. der durch Reduktion von $BaSO_4$ erhaltenen Sulfidschmelze muß man das $Ba(OH)_2$ entweder durch H_2S oder durch CO_2 beseitigen, um die B. von unl. Oxysulfiden zu vermeiden. Alsdann muß man die Lsg., um sie mit NaCl (oder $NaNO_3$) erfolgreich umsetzen zu können, stark konzentrieren, was nur, wenn man im Vakuum arbeitet, ohne Zers. des BaS geschehen kann. SCHREIBER (*D. R.-P.* 154498 (1902); *C.-B.* **1904**, II, 925). — Beschreibung der technischen Darst. von $BaCl_2$ aus $BaSO_4$, durch Reduktion zu BaS und Schmelzen mit $CaCl_2$: (*Chem. Ztg.* **17**, 1847; *J. B.* **1893**, 470).

Anwendung auf die Verarbeitung von Schlacken und Erzen: Ba-haltige Schlacken werden gepulvert, mit $CaCl_2$ oxydierend geschmolzen und das $BaCl_2$ ausgelaugt. CHEM. FABR. MARIENHÜTTE (*D. R.-P.* 112018 (1899); *C.-B.* **1900**, II, 606). Verwendet man $MgCl_2$ statt $CaCl_2$, so kann man bei dem Verfahren $MgSO_4$ als Nebenprod. gewinnen. CHEM. FABR. MARIENHÜTTE (*D. R.-P.* 133687 (1901); *C.-B.* **1902**, II, 556). — Zn- und Ba-haltige Kupferschlacken werden mit soviel $MgCl_2$-Lauge übergossen, daß beim späteren Rösten nur das BaS, nicht auch das FeS in Chlorid verwandelt wird. Beim Uebergießen findet Rk. statt nach: $BaS + FeS + CaS + MgCl_2 + H_2O = BaS + FeS + CaCl_2 + MgO + H_2S$; beim darauffolgenden Rösten vollzieht sich die Rk.: $FeS + BaS + CaCl_2 + MgO = FeS + BaCl_2 + CaS + MgO$. Das $BaCl_2$ wird alsdann ausgelaugt. CHEM. FABR. INNERSTE THAL (*D. R.-P.* 129063 (1900); *C.-B.* **1902**, I, 738). Stark BaO-haltige Galmeierze oder Gemenge von $ZnSO_4$ und BaO werden mit Kohle destilliert: $ZnSO_4 + BaO + 5C = Zn + BaS + 5CO$ bzw.: $ZnO + BaSO_4 + 5C = Zn + BaS + 5CO$. TAQUET (*D. R.-P.* 137004 (1901); *C.-B.* **1902**, II, 1487).

Weitere Verfahren vgl. bei $BaCl_2$.

III. *Verarbeitung von Lösungen, welche $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ und NaCl enthalten.* — Dieselben werden eingedampft, die Hauptmenge des NaCl ausgesoggt, darauf mit heißer NaCl-Lsg. versetzt, wobei mit Ausnahme des NaCl alles in Lsg. geht. Nach mehrfacher Wiederholung der Operation, wobei Anreicherung stattfindet, kristallisieren beim Abkühlen die Chloride des Ba und Sr aus. Eine kaltgesättigte Lsg. derselben wird mit dem doppelten Vol. HCl, D. 1.1, versetzt, wobei das $BaCl_2$ vollständig ausfällt; das $SrCl_2$ bleibt in Lsg. Muck (*Ber.* **16**, 2324; *J. B.* **1883**, 1695).

D. Darstellung des Metalls. — Man vergleiche auch die Darstellungsmethoden für Calcium. — a) *Elektrolytische Darstellung.* α) *Mit Hilfe geschmolzener Baryumverbindungen.* — 1. Elektrolysiert man geschmolzenes $BaCl_2$ mittels Kohleelektroden, so zeigen sich an den Polen zahlreiche Flämmchen von verbrennendem Ba, ohne daß es gelingt, das Ba in Form von Metallkörnern zu erhalten. Benutzt man jedoch als Kathode einen stricknadeldicken, zugespitzten Fe-Draht, welcher unmittelbar unter der Oberfläche des geschmolzenen $BaCl_2$ endigt, so erhält man korngroße, am Fe haftende Metallkugeln, welche durch einen Ueberzug von $BaCl_2$ vor der Oxydation geschützt sind. Matthiessen (*Ann.* **93**, 277; *J. B.* **1855**, 320). Diese Angaben werden teilweise bestritten: Ueber vergebliche Vers. zur Darst. von Ba durch Elektrolyse von $BaCl_2$, ev. in Mischung mit NaCl: Limp (*Compt. rend.* **112**, 1434; *J. B.* **1891**, 302). Nach Guntz (*Compt. rend.* **136**, (1903) 749; *Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 490; *Ann. Chim. Phys.* [8] **4**, (1905) 5) entwickelt sich bei der Elektrolyse von geschmolzenem $BaCl_2$ anfangs Cl, später läßt die Intensität des Stromes nach; anstatt metallischem Ba bildet sich Baryumsubchlorid, BaCl. Angaben über Apparatur für die elektrolytische Darst. von Erdmetallen aus deren Chloriden oder Fluoriden: Graetzel (*Polyt. Notizbl.* **39**, 211; *C.-B.* **1884**, 854). — 2. Man zersetzt Haloidsalze oder Gemische solcher mit Alkalihaloiden durch den elektrischen Strom unter Beigabe von Oxyden, welche elektropositiver sein müssen als BaO. Feldmann (*D. R.-P.* 50370 (1888); *Ber.* **23**, (1890) 216 (Ref.)). — Durch Elektrolyse von geschmolzenem $BaCl_2$ mittels mehrerer Anoden, deren eine aus Kohle, die anderen aus Schwermetallen oder Gemischen von Schwermetalloxyden mit Kohle bestehen, erhält man Legierungen des Baryums. Hulin (*D. R.-P.* 79435 (1894); *J. B.* **1895**, 717).

β) *Bei weniger hoher Temperatur.* — 1. Man formt $Ba(OH)_2$, $BaCl_2$, $BaCO_3$ oder $BaSO_4$ mit W. zu einer Schale, stellt diese auf ein Pt-Blech, welches als Anode einer fünfzigpaarigen Voltaischen Säule dient, füllt die Schale mit Hg und taucht in dieses die Kathode der Batterie. Das so entstehende Ba-Amalgam kann auf Ba verarbeitet werden (vgl. jedoch unten). Die Ausbeute wird verbessert, wenn das $Ba(OH)_2$ mit HgO vermengt ist. Davy (*Phil. Trans.* **1808**, 343). Hare (*N. Bibl. univ.* **23**, 200; *J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 249) versuchte ebenfalls metallisches Ba durch Elektrolyse von angefeuchtetem $BaCl_2$ zu erhalten. — 2. Man elektrolysiert einen mit sehr verd. HCl angerührten Brei von $BaCl_2$ bei 100° unter Anwendung eines amalgamierten Pt-Drahtes als Elektrode. Bei genügender Stromstärke bildet sich festes, deutlich kristallinisches Ba-Amalgam, das durch Erhitzen im H-Strome von Hg befreit wird (vgl. jedoch unten). Bunsen (*Pogg.* **91**, 619; *J. B.* **1854**, 319).

b) *Chemische Darstellung über das Amalgam.* α) *Darstellung des Amalgams.* — Eine gesättigte wss. Lsg. von $BaCl_2$ wird bei 93° mit Na-Amalgam digeriert, die Fl. wird von dem entstandenen Ba-Amalgam abgegossen, dieses abermals mit $BaCl_2$-Lsg. gekocht, unter W. zur Entfernung der Salze geknetet, getrocknet und gepreßt, wobei überschüssiges Hg entfernt wird und kristallinisches Ba-Amalgam hinterbleibt. Crookes (*Chem. N.* **6**, 194; *J. B.* **1862**, 126; vgl. auch Böttger bei Hg und Ba. — β) *Verarbeitung des Amalgams.* — Davy erhitzt dasselbe in einer mit Petroleumdampf gefüllten, geschlossenen Glasröhre; Crookes erhitzt das Amalgam in einem gebogenen Glasrohr unter Petroleum. Nach Donath (*Ber.* **12**, (1879) 745; *Phil. Mag.* [5] **8**, 84) ist das nach Crookes dargestellte Metall noch mit 66 bis 72% Hg verunreinigt und ist selbst im weißglühenden Porzellanrohr nicht in reinerem Zustande zu erhalten. — Bunsen erhitzt das Amalgam im H-Strome, ebenso Frey (*Ann.* **183**, (1876) 367) in einem schmiedeeisernen Gefäß, welches

ein eisernes Zuleitungsrohr und ein Ableitungsrohr trägt unter Durchleiten von H; selbst bei hoher Temp. schmilzt das Ba nicht, sondern wird als poröse Masse, BUNSEN, in zusammengesintertem Zustande, FREY, erhalten. Nach GUNTZ (*Compt. rend.* **133**, (1901) 872; *Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 483; *Ann. Chim. Phys.* [8] **4**, (1905) 5) läßt sich durch Destillation des Amalgams kein völlig reines Metall gewinnen. Sehr störend ist hierbei, daß das Ba in der Hitze Porzellan derart angreift, daß die Röhren regelmäßig springen, wenn man sie nicht innen mit einem dünnen Ni-Blech auslegt, welches sie vor dem direkten Angriff schützt; auch zurückrollende Hg-Tropfen können Springen verursachen, dieselben sind daher durch vorgelegte Spiralen von Ni-Draht mechanisch fernzuhalten. Die besten Resultate erhält man, wenn man folgendermaßen verfährt: Ba-Amalgam von 3 % wird zuerst in einer gußeisernen Retorte bis auf etwa 10 % angereichert; höhere Anreicherung unterbleibt, weil das Amalgam sonst porös und sehr oxydabel wird. 500 g bis 600 g dieses Amalgams werden alsdann in einem Eisenschiff in einer H-Atmosphäre, jedoch unter vermindertem Druck, bis auf 900° erhitzt, wobei lebhafte Zers. eintritt; sobald sich diese bemerkbar macht, wird das Erhitzen sofort unterbrochen. So erhält man ein Amalgam von etwa 65 % Ba. 100 g desselben erhitzt man sodann zwei bis drei Stunden in einem guten Vakuum auf 900°, schließlich eine Stunde auf 950°, wobei das Metall sich bereits merklich verflüchtigt. Das hierbei zurückbleibende Metall enthielt z. B. 98.35 % Ba, 0.83 % Hg, 0.40 % Fe, 0.05 % eines unl. Rückstandes und Spuren von O, N und Kohlenstoff. GUNTZ. — Ein weiteres Verfahren vgl. unter d).

c) *Durch Reduktion von Baryumverbindungen mittels Metallen.* — 1. In unreinem Zustande durch Ueberleiten von Kaliumdampf über glühendes BaO oder $BaCl_2$. DAVY. 2. Man erhitzt BaO, besser noch BaJ_2 mit metallischem Na, extrahiert die M., welche unter starker Licht- und Wärmeentwicklung entstanden ist, mit Hg und destilliert aus dem entstandenen Amalgam das Hg ab. KERN (*Chem. N.* **31**, 244; *J. B.* 1875, 198). Nach GUNTZ (*Compt. rend.* **136**, (1903) 749; *Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 490; *Ann. Chim. Phys.* [8] **4**, (1905) 5) erhält man bei der Reduktion von BaJ_2 oder $BaCl_2$ mit metallischem Na kein metallisches Ba, sondern die Subhaloiddoppelverbindungen NaCl,BaCl bzw. NaJ,BaJ. — 3. Mg reduziert BaO beim Erhitzen ziemlich heftig, wobei unter Aufglühen teilweises Fortschleudern der M. erfolgt. Die Reduktion ist vollkommen oder doch sehr weitgehend. WINKLER (*Ber.* **23**, (1890) 126). Nach GUNTZ (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1240; *Ann. Chim. Phys.* [8] **10**, (1907) 437) läßt sich auf diesem Wege reines Ba nicht gewinnen; die Rk. verläuft vielmehr derart, daß das Mg bei hoher Temp. zuerst das BaO zu Ba_2O reduziert, dieses dann allerdings bei höherer Temp. Ba abgibt, welches dann seinerseits wieder mit dem MgO reagiert; es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Ba und Mg her, welche je nach der Temp. in verschiedenen Mischungen auf dem kaltheißen Rohr verdichtbar sind. Vgl. hierzu bei Ba_2O, S. 14. GUNTZ. — 4. Man erhitzt in einem dem unter d) beschriebenen ähnlichen Apparate ein Gemisch von gepulvertem Ca mit BaO und kondensiert das sublimierende Ba auf dem kalten Rohr. Die Temp. der Rk. ist beträchtlich höher als die Sublimationstemp. des Ba zu wählen; ist der Ueberschuß an BaO ungenügend, so enthält das Ba-Metall auch Ca, doch kann man die Ggw. desselben vollständig ausschließen, wenn man die Dämpfe zuerst eine Schicht von BaO durchstreichen läßt. Verwendet man Al anstatt des Ca, so verläuft die Rk. zwar träger, doch ist die Gefahr einer Verunreinigung mit Al wegen des höheren Sdp. dieses Metalles geringer. Durch nochmalige Sublimation kann völlig reines Metall erhalten werden. GUNTZ. — 5. Ueber (wenig erfolgreiche) Versuche zur Darst. von Ba mit Hilfe des Amalgams, der Legierung mit Zn und derjenigen mit Al vgl. STANSFIELD (*Mem. and. Proc. of the Manchester Literary and Philos. Soc.* **46**, I, Nr. 4; *C.-B.* **1902**, I, 247). Aeltere Versuche von CARON, Legierungen mit Al, Sb, Bi, Sn und Zn betreffend, vgl. bei den betreffenden Legierungen.

d) *Aus Baryumhydrid.* — Metall von großer Reinheit erhält man in folgender Weise: Man erhitzt Ba-Amalgam im Vakuum bis auf 900°, um das Hg nach Möglichkeit zu entfernen; alsdann leitet man langsam reinen, trockenen H hinzu, welcher schnell unter B. von BaH_2 absorbiert wird, während der nun freiwerdende Rest des Hg abdestilliert. Zum Schlusse erhitzt man bis 1200°. Vor und hinter dem eisernen Schiffchen, in welchem

die Substanz liegt, befinden sich Spiralen aus Ni-Draht, welche verhindern sollen, daß das erkaltete Hg durch Zurückrollen die Röhre zum Platzen bringt. Das so erhaltene BaH_2 wird in ein einseitig geschlossenes, eisernes Rohr gebracht und daselbst im Vakuum bis auf 1200° erhitzt; von 700° an erfolgt Entw. von H, während die Destillation des Ba erst bei sehr hoher Temp. vor sich geht. Um dasselbe zu gewinnen bringt man an dem einen Ende des Rohres ein einseitig geschlossenes, dünnes Stahlrohr an, welches innen durch einen Strom fließenden W. gekühlt wird. Das Ba sublimiert an dieses Rohr und kann bequem davon entfernt werden. Guntz (*Ann. Chim. Phys.* [8] **10**, (1907) 437; *Compt. rend.* **141**, (1905) 1240).

e) *Aus Baryumazid.* — Durch längeres Erhitzen von BaN_6 auf 180°. Curtius u. Rissom (*J. prakt. Chem.* [2] 58, (1898) 290).

f) Man mischt BaO oder ein Ba-Salz mit Schwefel und dem Sulfat oder Sulfit eines anderen Metalls und erhitzt es auf eine Temp. zwischen dem Schmp. und Sdp. des Baryums. Hierbei bildet sich zuerst eine schwefelreiche Verb. des zugesetzten Metalls, welche durch ihren Zerfall reduzierend wirkt. Malovich (*D. R.-P.* 159632 (1902); *C.-B.* **1905**, I, 1200). Statt des Sulfates oder Sulfites eines anderen Metalls kann man auch dasjenige des Ba selbst benutzen. Malovich (*D. R.-P.* 161428 (1903); *C.-B.* **1905**, II, 799).

g) Durch Erhitzen von BaO oder $Ba(NO_3)_2$ auf Kohle oder auf Schiefer vor dem Knallgasgebläse. Clarke.

E. Physikalische Eigenschaften. — Silberweiß, weniger glänzend als Gußeisen. Davy. Weiß, Crookes. Die Angabe von Bunsen, Matthiessen (*Chem. Soc. Quart. J.* 8, 294; *J. B.* **1855**, 323), sowie von Donath (*Ber.* **12**, (1879) 745; *Phil. Mag.* [5] 8, 84) daß das metallische Ba gelb sei und einen gelben Strich habe, ist unrichtig. Das durch Destillation des Amalgams gewonnene, 98.35 %ige Amalgam ist auf frischen Bruchflächen zinnweiß. Es ist geschmeidig wie Pb, jedoch etwas härter; bei Gehalt an einigen % Hg ist es brüchig. Es haftet stark an den Eisengefäßen, in welchen es geschmolzen wurde. Guntz (*Compt. rend.* **133**, (1901) 872; *Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 483; *Ann. Chim. Phys.* [8] **4**, (1905) 5) Das Ba läßt sich schwierig plattdrücken. Davy. — Schwerer als konz. H_2SO_4, Davy; D. 4, Clarke; D. des reinen, silberweißen, kristallisierten: 3.78. Guntz. — Schmilzt bei etwa 850°, ist bei 950° bereits flüchtig, verdampft schnell bei 1150°; im Vakuum kann es zum Sieden gebracht werden. Guntz. — Spez. Wärme zwischen —180° und +20°: 0.0681. Nordmeyer u. Bernoulli (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* 5, 175; *C.-B.* **1907**, II, 10). — Ueber den Durchmesser des Mol.: Jäger (*Monatsh.* 8, 498; *J. B.* **1887**, 64).

F. Chemisches Verhalten. — Oxydiert sich schnell an der Luft. Matthiessen. Ueberzieht sich dabei mit einer weißen Rinde von BaO und zerfällt zu weißem Pulver. Davy, Clarke, Crookes. Wird grau, dann schwarz unter B. von Nitrid. Ganz reines Ba wird an der Luft sehr schnell matt und kann sich an feuchter Luft selbst entzünden. Guntz (*Ann. Chim. Phys.* [8] **10**, (1907) 437). Die Oxydation erfolgt fast augenblicklich, indem ein strohgelber Ueberzug, dann schnell eine dicke Oxydschicht entsteht. Hare. In einer Atmosphäre von CO_2 verändert es sich nicht. Guntz. Das 98.35 %ige Ba fängt in fein verteiltem Zustande an der Luft von selbst Feuer, desgl. wenn man feste Stücke desselben mit harten Werkzeugen behandelt. Guntz. Davy's Ba verbrennt bei gelindem Erhitzen an der Luft mit dunkelrotem (?) Lichte, dasjenige von Crookes beim Anzünden mit rotgrüner Flamme, dasjenige von Clarke vor dem Knallgasgebläse mit chrysolithgrüner Flamme. — Beim Erhitzen in N absorbiert es diesen unter B. von Ba_3N_2. Maquenne

(*Compt. rend.* **121**, 1147; *J. B.* **1895**, 542). — Trockenes CO_2 ist in der Kälte ohne Einw. H wird absorbiert. NH_3 wirkt unterhalb 28° unter B. von Baryumammonium ein, oberhalb 28° bis zu 280° ist es ohne Einw., über 280° schließlich entsteht Baryumammonium. GUNTZ. Ueber Einw. von O, NO_2 und CO auf eine Lsg. von Ba in fl. NH_3 vgl. Baryumammonium, S. 27. — Fe wird unter geschmolzenem Ba relativ am wenigsten angegriffen, Ni viel stärker. GUNTZ. Mit Hg und Pt bildet es Legierungen, BUNSEN, MATTHIESSEN (*Chem. Soc. Quart. J.* **8**, 294; *J. B.* **1855**, 323); über Legierungen mit Al, Sb, Bi, Sn und Zn vgl. bei diesen Metallen. — W. wird bei gewöhnlicher Temp. (heftig, CROOKES) zersetzt. MATTHIESSEN, DAVY, CLARKE. — In konz. H_2SO_4 sinkt es unter und umgibt sich mit Gasblasen. DAVY.

G. Atomgewicht. — Wert der Internationalen At-Gew. Kommission für 1908: 137.4 (O = 16). CLARKE (*Phil. Mag.* [5] **12**, 101; *Am. Chem. J.* **3**, 263; *J. B.* **1881**, 7) hatte 137.007 berechnet. — MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [1] **8**, 269; *Ann.* **68**, 212; *J. B.* **1847** u. **1848**, 395) fällte 100 T. Ag durch 96.365 T. $BaCl_2$, später (*Arch. phys. nat.* [2] **1**, 209; *Ann.* **106**, 165; *J. B.* **1858**, 121) zerlegte er 100 T. krist. $BaCl_2$ durch 88.4067 T. Ag, woraus der Wert 137.166 gefolgert wird. Nach STRUVE (*Ann.* **80**, 204; *Berzel. J. B.* **30**, 45; *J. B.* **1851**, 335) ergaben 100 T. $BaCl_2$ 112.0912 bis 112.0964 T. $BaSO_4$; nach BERZELIUS (*Lehrb.* 3. Aufl. **5**, 128) 112.175 T. $BaSO_4$; nach MARIGNAC ergaben 100 T. $BaCl_2,2H_2O$ 95.43 T. $BaSO_4$. Nimmt man den Wert 137.166 als richtig an, so würden die ber. Werte 112.092 bzw. 95 559 betragen. — Die folgenden Werte wurden sämtlich durch Ueberführung von $BaCl_2$ in AgCl erhalten: BERZELIUS 136.78; PELOUZE 137.28; ANDREWS (*Chem. Gaz.* **1852**, 380; *J. B.* **1852**, 360) 137.58, schließlich DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 137; *J. B.* **1859**, 2) 136.86. — Im Mittel von 19 Titrationen von $BaBr_2$, welches nach fünf verschiedenen Methoden sehr sorgfältig dargestellt war, ergab sich die Zahl 137.43, bezogen auf Ag = 107.93 und Br = 79.955. Die Abweichungen in den einzelnen Bestimmungen schwankten zwischen +0.030 und —0.040. T. W. RICHARDS (*Z. anorg. Chem.* **3**, 441; *Proc. Am. Acad.* **16**, 258; *J. B.* **1893**, 11). Aus zehn Bestimmungen des Verhältnisses $BaCl_2$: AgCl ergab sich im Mittel 137.439 (Cl = 35.456) mit den größten Abweichungen von +0.042 und —0.022. Aus 14 Bestimmungen des Verhältnisses $BaCl_2$: Ag ergab sich der Wert 137.440 mit Abweichungen von +0.042 bis —0.057. RICHARDS (*Z. anorg. Chem.* **6**, 89; *J. B.* **1894**, 582). RICHARDS hält den Wert 137.44 bezogen auf O = 16 für den zutreffendsten. — In flüss. Hg fand RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **55**, 521; *C.-B.* **1889**, I, 665) das At.-Gew. des Ba zu 64.

H. Allgemeines über die Verbindungen des Baryums. a) *Wertigkeit und Verbindungsformen.* — Das Ba ist zweiwertig. Die Existenz von Verbb., in welchen das Ba einwertig sein könnte, wie Ba_2O, BaCl, BaCl,NaCl (vgl. diese) ist noch nicht genügend erwiesen. Es liegen keine zwingenden Gründe vor, in BaO_2 vierwertiges Ba anzunehmen.

b) *Spektrum und Flammenfärbung.* — Das Spektrum der Ba-Salze zeigt von Orange bis zum Blau zahlreiche Linien, von denen zwei grüne Linien, Baα und Baβ am intensivsten, eine dritte, dem Gelb naheliegende Linie, Baγ, weniger empfindlich ist. KIRCHHOFF u. BUNSEN (*Pogg.* **110**, 182; *J. B.* **1860**, 605). — Literatur über das Baryumspektrum: FREEMANN (*Chem. N.* **18**, 1; *J. B.* **1868**, 129); CIAMICIAN (*Ber. Wien. Akad.* **76**, [II] 499; *J. B.* **1878**, 173) SCHUSTER (*Proc. Roy. Soc.* **31**, 337). LIVEING u. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **34**, 122; *J. B.* **1882**, 179) (ultraviolettes Spektrum). HARTLEY (*Trans. Roy. Soc.* **105**, 161; *J. B.* **1893**, 150). LEHMANN (*Ann. Phys.* **8**, 643; **9**, 246; *C.-B.* **1902**, II, 334, 728) (Ultrarot). RAMAGE (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **12**, V, 350; *C.-B.* **1904**, I, 1472). FABRY (*Compt. rend.* **140**, 578; *C.-B.* **1905**, I, 1075) (Bogenspektrum des $BaFl_2$). OLMSTED (*Z. wiss. Phot.* **4**, 255; *C.-B.* **1907**, I, 146). RÖSCH (*Z. wiss. Phot.* **4**, 384; *C.-B.* **1907**, I, 396). Bei mehr als 500 T. CaO auf 1 T. BaO soll das Spektrum des Ba nicht mehr zu erkennen sein. ENGELBACH (*Ann.* **123**, (1862) 255).

Die Bunsen- und die Lötrohrflamme werden durch BaO gelblich, durch $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ und besonders durch $Ba(CH_3CO_2)_2$ schön zeisiggrün gefärbt.

Muspratt (*Ann.* **72**, 118; *J. B.* **1849**, 582); auch $BaCO_3$ und $BaSO_4$ färben gelbgrün, Baryumphosphat färbt erst nach dem Befeuchten mit H_2SO_4 oder HCl. Fresenius. Einige Ba-Salze färben auch die A.-Flamme grüngelb. — Bringt man Mischungen von Erdalkalisalzen in die Flamme, so sieht man zuerst das Grün der Ba-Flamme; ist ein großer Ueberschuß von Sr oder Ca vorhanden, so bemerkt man diese Erscheinung wenigstens dann, wenn man die Substanz mehrfach hintereinander in die Flamme einführt und wieder daraus entfernt. Cartmell (*Phil. Mag.* [4] **16**, 328; *J. B.* **1858**, 603). Durch ein grünes Glas erscheint die gelbgrüne Flammenfärbung blaugrün. Merz (*J. prakt. Chem.* **80**, 497; *J. B.* **1860**, 608).

c) *Physikalische Eigenschaften der Verbindungen des Baryums im allgemeinen.* — Die Ba-Verbb. sind spezifisch schwerer als diejenigen der übrigen Erdalkalien. Sie sind farblos, soweit nicht ein anderer, färbender Bestandteil in ihnen enthalten ist. Die löslichen Salze verändern Pflanzenfarben nicht und besitzen giftige Eigenschaften. Sie sind feuerbeständig, soweit nicht die mit dem Ba verbundene Säure leicht zersetzbar ist, und in (mäßiger) Glühhitze nicht flüchtig. $BaCl_2$, $BaCO_3$ und $BaSO_4$ verlieren am Pt-Draht im Schmelzraum der Bunsenflamme ihren sauren Bestandteil mehr oder weniger vollständig. Beim Schmelzen mit Soda auf dem Pt-Blech in der oxydierenden Lötrohrflamme entsteht ein klares Glas, welches sich beim Erkalten trübt; beim Schmelzen auf Kohle wird es von dieser aufgesaugt (Unterschied von Ca und den Erdmetallen). Plattner (*J. prakt. Chem.* **16**, (1839) 467). — In W. sind zahlreiche Ba-Salze unl. (vgl. unter d)), dieselben lösen sich jedoch meist in verd. HCl oder HNO_3; in konz. Form fällen diese Säuren jedoch auch die lösl. Ba-Salze aus ihren nicht zu stark verd. Lsgg. Auch in A. sind zahlreiche Ba-Salze, besonders $BaCl_2$ und $Ba(NO_3)_2$ unl. — Die Hydrolyse der Ba-Salze in wss. Lsg. ist so gering, daß sie durch die Zuckerinversion nicht sicher nachweisbar ist. Bruner (*Z. physik. Chem.* **32**, 133; *C.-B.* **1900**, I, 532). — Ueber die innere Reibung der Lsgg. und deren Modul für das Ba-Aequivalent: Wagner (*Z. physik. Chem.* **5**, 31; *J. B.* **1890**, 140); Zähigkeit der Lsgg. verschiedener Ba-Salze: Wagner (*Wied. Ann.* **18**, 259; *J. B.* **1883**, 93); Brückner (*Wied. Ann.* **42**, 287; *J. B.* **1891**, 196). — Refraktionsäquivalent des Ba für den Strahl von unendlicher Wellenlänge in Ba-Salzen: 15.40. Kanonnikow (*J. russ. phys. Ges.* [1] **1884**, 119; *Ber.* **17**, (Ref.) 157; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, 549; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, 493; *J. B.* **1884**, 287). — Elektrolytische Beweglichkeit des Ba-Ions bei 18°: u = 55.94. Kohlrausch (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 1215). — Valson'scher Modul des Ba für die $D.^{18}$ der Lsgg.: 0.0739. Bender (*Wied. Ann.* **20**, (1883) 560).

d) *Chemisches Verhalten im allgemeinen.* — Die wss. Lsg. der Ba-Verbb. wird durch H_2SO_4, $CaSO_4$ sowie andere Sulfate auch bei Ggw. freier Säuren unter B. von weißem, feinpulverigem $BaSO_4$ gefällt. — H_2SiFl_6 fällt kristallinisches, in HCl und HNO_3 nicht völlig unl. $BaSiFl_6$, vgl. unten, Nachweis. — Wss. NH_3 fällt auch die konz. Lsg. der Ba-Salze nicht. Wss. KOH oder NaOH fällen bei nicht zu großer Verd. einen voluminösen, krist. Nd. von $Ba(OH)_2$, welcher in W. ll. ist. Gesättigte Lsgg. von Na_2CO_3, K_2CO_3, auch von $(NH_4)_2CO_3$ fällen weißes $CaCO_3$; mit $(NH_4)HCO_3$ tritt die Fällung erst beim Erhitzen oder beim Stehen ein. — $Na_2B_4O_7$ gibt nur in einigermaßen konz. Lsg. einen Nd.; Na_2HPO_4 (oder Na_2HAsO_4) fällt bereits bei großer Verd. weiße Flocken von $BaHPO_4$, löslich in HCl, HNO_3 und Essigsäure, aus dieser Lsg. mittels NH_3 als $Ba_3(PO_4)_2$ wieder fällbar. Dagegen gibt eine Lsg. von NaH_2PO_4 keinen Nd. — $NaJO_3$ gibt einen körnigen Nd. von $Ba(JO_3)_2$, vgl. unten, Nachweis. — Alkalichromate und -bichromate, auch $SrCrO_4$ geben eine gelbe Fällung von $BaCrO_4$, l. in HCl und HNO_3, durch NH_3 wieder fällbar; vgl. unten. — $(NH_4)_2C_2O_4$

gibt einen weißen, pulverigen Nd. von BaC_2O_4, welcher sich unmittelbar nach der Fällung durch Zusatz von Essigsäure in Lsg. bringen läßt und dann allmählich beim Stehen als $BaH_2(C_2O_4)_2$ wieder ausfällt; auch durch Zusatz von NH_3 ist die essigsaure Lsg. fällbar. — Wss. Lsg. von As_2O_3 gibt mit $Ba(OH)_2$ keine Fällung, mit einer ammoniakalischen Lsg. von $BaCl_2$ tritt nach 24 Stunden Fällung ein. — Wss. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ gibt eine weiße Fällung, $HClO_4$ sowie $(NH_4)_2S$ geben keine Fällung. — Alkalitartrate und -succinate geben Ndd. — Das Sulfat, Chromat und Jodat des Ba ist schwerer löslich, das Hydroxyd, Oxalat und Arsenit leichter löslich als die entsprechenden Salze des Sr und Ca. H. ROSE (*Pogg.* **95**, (1855) 301).

e) *Verunreinigungen der käuflichen Baryumverbindungen.* — Die Verunreinigungen bestehen vorwiegend aus Sr- und Ca-Verbb. Diese entfernt man durch Kochen mit $BaCO_3$ oder durch Zugabe von Barytwasser und Einleiten von CO_2. WURTZ (*Dingl.* **125**, 275; *J. B.* **1852**, 360). Ueber Gehalt an Mg vgl. REULING (*Z. anal. Chem.* **5**, 72; *Wagners Jahresber.* **1866**, 252); über Gehalt von Pb vgl. WURTZ.

f) *Verwendung.* — BaO wird in der Zuckerindustrie, BaO_2 zur Darst. von H_2O_2 und von O benutzt. $Ba(NO_3)_2$ dient als Grünfeuer in der Feuerwerkerei; $BaSO_4$ ist das Blanc fixe (Permanentweiß) des Handels; $BaCl_2$ wird als Kesselsteinmittel sowie in der Thonwarenindustrie verwertet; $BaCO_3$ findet Anwendung bei Ziegeln und Glasuren. Auch sonst werden zahlreiche Ba-Verbb. in geringerer Menge technisch verwertet.

J. Analytisches. I. *Qualitatives.* — Vgl. unter H, d). — 1. *Als $BaSO_4$.* Die untere Grenze des Nachweises liegt bei 400000 T. H_2O auf 1 T. BaO. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* **8**, (1832) 526). Untere Grenze bei 0.0000012 g Ba im ccm. PICKERING (*Chem. N.* **46**, 223; *J. B.* **1882**, 1284). Unl. Ba-Verbb. werden vorher durch Schmelzen mittels Alkalikarbonat aufgeschlossen. Durch Ggw. eines Ueberschusses von $CaCl_2$ kann die Fällung kleiner Mengen ev. ganz verhindert werden. Auch Ggw. von HPO_3 beeinträchtigt die Rk. — 2. *Als $BaSiFl_6$.* Die Rk. ist bei Anwesenheit nur geringer Ba-Mengen unter Zusatz von A. auszuführen, welcher die Fällung beschleunigt und vervollständigt. — 3. *Als $BaCrO_4$*, vgl. unter *Quantitativer Best.* — 4. *Als $Ba(JO_3)_2$.* Jodat gibt in schwach ammoniakalischen oder neutralen Lsgg. sofort einen Nd., während ein solcher mit Sr- oder Ca-Salzen erst nach einiger Zeit erfolgt. BENEDICT (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1596; *C.-B.* **1907**, I, 67). — 5. *Mit Hilfe der Phosphorsalz- oder Boraxperle.* Vgl. unter H, c), ferner X. Y. (*Chem. N.* **41**, 133); ROSS (*Chem. N.* **41**, 158; *J. B.* **1880**, 1142). — 6. *Mikrochemisch.* Als $Ba(NO_3)_2$, welches moosförmige, silberglänzende, farblose Dendriten bildet. REINSCH (*Ber.* **14**, (1881) 2329); als Baryumantimonyltartrat, vgl. Bd. III, 2, S. 832, STRENG; als $BaSO_4$ nach dem Umkristallisieren aus H_2SO_4. HAUSHOFER (*Ber. Berl. Akad.* 1884, 690; *Ber.* **18**, (1885) 238, (Ref.)). — 7. *Spektralanalytisch.* Vgl. H, b), sowie RIESENFELD und WOHLERS (*Ber.* **39**, (1906) 2628). — *Nachweis neben Sr und Ca* vgl. bei diesen Elementen.

II. *Quantitatives.* a) *Gewichtsanalytisch.* — *α*) Als $BaSO_4$, durch Fällen in verd. h. Lsg. mit H_2SO_4; über die Verunreinigungen dieses Nd. vgl. bei $BaSO_4$; bei Ggw. von viel freier HCl ist der Nd. leichter filtrierbar, MAR (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, (1891) 288; *Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 466), doch ist die Fällung dann nur bei Ggw. eines großen Ueberschusses von H_2SO_4 quantitativ. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 455). Ueber die Oxydation des sich bei der Veraschung des Filters bildenden Baryumsulfid vgl. u. a. RIPPER (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 38), sowie hierüber auch MEINEKE (*Mineralanalyse, Berlin* 1899, I, 388). — Besonders wichtige Arbeiten über die Fällung des Ba als $BaSO_4$ (vgl. auch bei $BaSO_4$) sind diejenigen von SLOANE (*Chem. N.* **44**, 221; *J. B.* **1881**, 1182). MAR (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, 288; *Chem. N.* **63**, 256; *J. B.* **1891**, 2468). SCHNEIDER (*Z. physik. Chem.* **10**, 426; *J. B.* **1892**, 203). BROWNING (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **45**, 399; *C.-B.* **1893**, I, 1090); PHINNEY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **45**, 468; *J. B.* **1893**, 2111). SLEEPER (*Chem. N.* **69**, 63; *J. B.* **1894**, 2434). RICHARDS u. PARKER (*Z. anorg. Chem.* **8**, 413; *J. B.* **1895**, 2754). LUNGE (*Z. angew. Chem.* **1896**, 453; *J. B.* **1896**, 2082). FOULK

(*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 793; *J. B.* **1896**, 2085). RICHARDS (*Z. anorg. Chem.* **23**, 383; *C.-B.* **1900**, I, 1243). KÜSTER u. THIEL (*Z. anorg. Chem.* **25**, 319; *C.-B.* **1900**, II, 1290). HULETT u. DUSCHAK (*Z. anorg. Chem.* **40**, 196; *C.-B.* **1904**, II, 476). KORTE (*J. Chem. Soc.* **87**, 1503; *C.-B.* **1905**, II, 1768). LUNGE u. STIERLIN (*Z. angew. Chem.* **1905**, 1921; *C.-B.* **1906**, I, 594). SKRABAL u. ARTMANN (*Z. anal. Chem.* **45**, 584; *C.-B.* **1906**, II, 1523).

β) Als $BaCO_3$, durch Fällung mit Ammoniumkarbonat und NH_3 und Erhitzen auf dunkler Rotglut. MEINEKE-DE KONINCK.

γ) Als $BaSiFl_6$, durch Fällen mit H_2SiFl_6 und Alkohol. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **29**, (1890) 143); STOLBA (*Ber. böhm. Ges. Wiss.* **1880**, April; *C.-B.* **1880**, 259; *J. B.* **1880**, 285).

δ) Als Vanadat, (gleichzeitig auch zur Trennung von Sr): CARNOT (*Compt. rend.* **104**, 1803; *Chem. N.* **56**, 16; *J. B.* **1887**, 2410).

ε) Als BaC_2O_4, die Fällung mit $(NH_4)_2C_2O_4$ ist ziemlich quantitativ, wenn man die Lsg. mit $^1/_3$ ihres Vol. absol. A. versetzt. PETERS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **12**, 216; *C.-B.* **1901**, II, 869).

ζ) Als $BaCl_2$, durch Ausfällen der Lsg. mit konz. HCl und Aether. MAR (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **43**, (1892) 521); VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **46**, 313; *C.-B.* **1907**, II, 1308).

η) Als $BaCrO_4$, durch Fällen mit $(NH_4)_2CrO_4$ in nur schwach saurer Lsg. und Glühen bei niedriger Temp. MORSE (*Am. Chem. J.* **2**, 176; *J. B.* **1880**, 1176). MESCHEZERSKI (*Z. anal. Chem.* **21**, 399; *Ber.* **15**, 1593; *J. B.* **1882**, 1284) (Mängel der Methode). RUSSMANN (*Dissert. Berlin*, **1887**; *C.-B.* **1887**, 1446). FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **29**, (1890) 421). SKRABAL u. NEUSTADTL (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 742; *C.-B.* **1906**, I, 399).

Umfangreichere Nachprüfungen verschiedener älterer Methoden: SCHWEITZER (*Catal. of Univ. Missouri* **1876**; *J. B.* **1876**, 995), RUSSMANN (*Dissert. Berlin*, **1887**; *C.-B.* **1887**, 1446).

b) *Titrimetrisch.* *α*) *Durch Alkalimetrie.* — $Ba(OH)_2$, BaS und $BaCO_3$ können nach den üblichen alkalimetrischen Methoden titriert werden. Für andere Ba-Verbb. wurden folgende alkalimetrische Methoden angegeben: 1. Man führt auf elektrolytischem Wege in Ba-Amalgam über, zersetzt dieses und titriert. LUKENS u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1455; *C.-B.* **1907**, II, 2076). — 2. $Ba_3(PO_4)_2$ wird bei Ggw. von Tropäolin oder Cochenille mit HCl titriert. Neutralität tritt ein, wenn das Phosphat in $Ba(H_2PO_4)_2$ übergegangen ist. HUNDESHAGEN (*Chem. Ztg.* **18**, 445, 547; *J. B.* **1894**, 2497). — 3. Man titriert die neutrale Lsg. einer Ba-Verb. in der Siedehitze mit Na_2CO_3 unter Zusatz von Phenolphtalein. VIZERN (*J. Pharm. Chim.* [5] **28**, 442; *C.-B.* **1894**, I, 106); VITALI (*J. Pharm. Chim.* [5] **29**, 191; *J. B.* **1894**, 2497). — 4. Man versetzt die Lsg. mit Phenolphtalein und Methylorange, gibt HCl bis eben zur Rotfärbung hinzu und titriert mit Na_2CO_3 in geringem Ueberschuß, worauf man abfiltriert und das Filtrat mit HCl auf Methylorange zurücktitriert. KNÖFLER (*Ann.* **230**, 345; *J. B.* **1885**, 1927).

β) *Mit K_2CrO_4.* — Entweder direkt, bis Blauholzlsg. beim Tüpfeln eine schwarze Färbung annimmt, SOLTSIEN (*Pharm. Ztg.* **35**, (1893) 372; auch *C.-B.* **1890**, II, 217). Oder durch Rücktitration des überschüssig zugesetzten Chromates, am besten jodometrisch. Auch durch Fällen als $BaCrO_4$ und Bestimmung des CrO_3 in diesem Nd.; vgl. PELLET (*Compt. rend.* **83**, 248; *C.-B.* **1876**, 762).

γ) *Verschiedene andere Methoden.* — $BaCl_2$-Lsg. fällt man mit Na_2SO_4 und titriert das gebildete NaCl nach MOHR. ALCOCK (*Pharm. J.* [4] **19**, 173; *C.-B.* **1904**, II, 847). — 2. Man fällt die nicht mineralsaure Lsg. eines Ba-Salzes mit überschüssigem KJO_3 und titriert das unverbrauchte KJO_3 im Filtrat zurück. RUPP u. KRAUSS (*Arch. Pharm.* **241**, 435; *C.-B.* **1903**, II, 1024). — 3. Man fällt mit einer bekannten Menge von $(NH_4)_2C_2O_4$ und

titriert im Filtrat den Ueberschuß desselben zurück. RUPP u. BERGDOLT (*Arch. Pharm.* **242**, 450; *C.-B.* **1904**, II, 792).

c) *Gasvolumetrisch.* α) Durch Ausfällung des Chromates, Behandeln desselben mit H_2O_2 und Messung des entwickelten Sauerstoffs. BAUMANN (*Z. angew. Chem.* **1891**, 328; **1892**, 70; *J. B.* **1891**, 2390; **1892**, 2486); vgl. auch bei BaO_2. — β) Durch Ausfällung als Jodat und Umsetzung desselben mit Hydrazin nach: $Ba(JO_3)_2 + 3N_2H_4,H_2SO_4 = BaSO_4 + 2H_2SO_4 + 2HJ + 6H_2O + 3N_2$. RIEGLER (*Z. anal. Chem.* **43**, 205; *C.-B.* **1904**, I, 1536).

Ueber *Trennung* von Sr und Ca vgl. bei diesen Elementen.

Baryum und Wasserstoff.

A. *Baryumhydrid.* BaH_2. — WINKLER (*Ber.* **24**, (1891) 1966) beobachtete zuerst, daß Ba, welches durch Reduktion von BaO mittels Mg entstanden war, in einer H-Atmosphäre H aufnimmt; er erteilte der entstehenden Verb. die Formel BaH. Nach GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [8] **10**, (1907) 445) existiert diese Verb. nicht. Dieselbe stellt vielmehr eine äquimolekulare Mischung von BaH_2 und BaO vor — was nach WINKLER's Analysenmethode nicht erkannt werden konnte — und entstand durch Einw. von H auf das Suboxyd Ba_2O. — Man erhitzt Ba-Amalgam in einem H-Strome auf 1400°; bei 1200° ist die Rk. noch sehr unvollständig. GUNTZ (*Compt. rend.* **132**, (1901) 963). GAUTIER (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1109) verwendet statt des Ba-Amalgams eine Legierung von Ba mit Cd. Dieselbe absorbiert bereits bei 350° Wasserstoff. Das auf 570° erhitzt gewesene BaH_2 besitzt die Fähigkeit, größere Mengen von H sowohl in der Hitze als auch bei niedrigerer Temp. absorbieren zu können; hierbei entsteht jedoch nicht etwa ein Hydrid mit höherem H-Gehalt. GAUTIER. — Bildungswärme usw.: BaH_2 (fest) + n H_2O (flüss.) = $Ba(OH)_2$ (verd. Lsg.) + $2H_2$ + 55.0 Kal. — Ba + H_2 = BaH_2 + 37.5 Kal. GUNTZ (*Compt. rend.* **136**, (1071); *C.-B.* **1903**, I, 1293). — Graue M. von kristallinischem Bruch. GUNTZ. Dissoziiert bei 675°. GAUTIER. Verflüchtet sich langsam bei 1200°, der Dampf erscheint, durch ein Co-Glas betrachtet, grün, welche Farbe dem Dampf des Ba nicht zukommt. Schmp. 1200°. D°. 4.21. — Bedeckt sich an der Luft mit einer Schicht von $Ba(OH)_2$, zersetzt sich mit W. nach: $BaH_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + 2H_2$. In N-Strom reagiert es unterhalb Rotglut nach: $3BaH_2 + N_2 = Ba_3N_2 + 3H_2$. GUNTZ (*Compt. rend.* **132**, (1901) 963). — Mit gasförmigem NH_3 entsteht $Ba(NH_2)_2$. HCl zersetzt unter B. von $BaCl_2$ und Wasserstoff. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 295).

		GUNTZ.
Ba	98.56	96.32
H	1.44	1.30
Unl. Rückstand		1.20
BaH_2	100.00	98.82

Baryum und Sauerstoff.

Uebersicht: A. Baryumsuboxyd, Ba_2O, S. 14. — B. Baryumoxyd, BaO, S. 15. — C. Baryumhydroxyd, S. 16. — D. Baryumdioxyd, BaO_2, S. 20.

A. *Baryumsuboxyd.* Ba_2O. — Entsteht beim Erhitzen von Mg mit BaO; ersteres darf nicht zu feinpulverig, letzteres nicht zu stark peroxydhaltig sein, da die Rk. sonst zu heftig wird. Dieselbe beginnt bei 500° und ist bei 900° beendet. Das BaO ist schwärzlich geworden und verhält sich chemisch ähnlich metallischem Ba. Daß aber nicht ein Gemenge von Ba mit MgO vorliegt, ergibt sich aus der Menge des entwickelten H beim

Behandeln der Schmelze mit Wasser, welche je nach: $2Ba + 2MgO + 4H_2O = 2Ba(OH)_2 + 2MgO + 2H_2$ oder nach: $Ba_2O + MgO + Mg + 3H_2O = 2Ba(OH)_2 + MgO + Mg + H_2$ eine verschiedene sein muß. — Dissoziiert bei hoher Temp. wahrscheinlich unter B. von BaO und Ba. GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [8] **10**, (1907) 439).

B. *Baryumoxyd.* BaO. α) *Darstellung* — Technische Darst. vgl. S. 2 ff. — 1. Man erhitzt $BaCO_3$ „im heftigsten Essenfeuer" bis zum Schmelzen. ABICH; vgl. S. 2. — 2. Durch Glühen von $Ba(NO_3)_2$. Man glüht dasselbe in einer Porzellanretorte anfangs gelinde, zuletzt kurze Zeit heftig bis zur vollkommenen Zersetzung. THÉNARD, VAUQUELIN. Das $Ba(NO_3)_2$ bläht sich hierbei stark auf und bleibt an den Wandungen der Retorte haften. Man kann auch das $Ba(NO_3)_2$ löffelweiße in einen Tiegel eintragen. Verwendet man Pt-Tiegel, so läßt sich das entstehende BaO schlecht ablösen, auch werden die Tiegel angegriffen. BERZELIUS (*Lehrb.* 5, 243); aus irdenen Tiegeln nimmt das BaO die Oxyde von Si, Al und Fe auf, auch hat das Glühen in offenen Gefäßen den Nachteil, daß das BaO aus der Luft CO_2 und O absorbieren kann. — Ein zur Darst. von $Ba(OH)_2$ geeignetes, nicht reines BaO entsteht, wenn man $Ba(NO_3)_2$ in einem mit $BaSO_4$ ausgestrichenen Tiegel mit einem bis zwei T. Schwerspatpulver glüht, wodurch das Aufblähen vermieden wird. MOHR (*Ann.* **27**, (1838) 27); oder man glüht $Ba(NO_3)_2$ mit $1/2$ bis $2/3$ T. Eisenfeile, bis zur völligen Zers. ARTUS (*J. prakt. Chem.* **6**, (1835) 172); WITTSTEIN (*Repert.* **65**, (1839) 359). — Leitet man über glühendes $Ba(NO_3)_2$ Wasserstoff, so erhält man nicht BaO, sondern $Ba(OH)_2$. KUHLMANN *Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 23).

β) *Physikalische Eigenschaften.* — Durch Erhitzen von $Ba(NO_3)_2$ dargestellt grauweiße, poröse, zerreibliche Masse. Glüht man 15 bis 20 g $Ba(NO_3)_2$ in Porzellangefäßen sehr stark, so erhält man BaO in kristallinischer Form; u. Mk. erkennbare, ziemlich durchsichtige Würfel von größerer Härte als amorphes BaO und von chemischen Reagentien schwerer angreifbar. BRÜGELMANN (*Wied. Ann.* **2**, 466; *J. B.* **1877**, 243; *Wied. Ann.* [2] **4**, 277; *J. B.* **1878**, 238). Die gleichen Kristalle erhält man durch Glühen von $Ba(OH)_2$ in Pt-Tiegel. Glüht man dagegen $Ba(OH)_2$ in Graphit- oder Thontiegeln, so erhält man BaO in verfilzten, elastischen Nadeln, welche Polarisation zeigen, und wahrscheinlich hexagonal sind, während die Würfel regulär sind. BRÜGELMANN (*Z. anal. Chem.* **29**, 123; *J. B.* **1890**, 532). Die nadelförmigen Kristalle enthalten jedoch von dem Tiegelmaterial. BRÜGELMANN (*Z. anal. Chem* **30**, 579; *J. B.* **1891**, 484). — Das im elektrischen Ofen geschmolzene BaO erstarrt zu einer M. verfilzter Kristalle von sehr schönem, kristallinischem Bruch. MOISSAN (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1034; *J. B.* **1892**, 689; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 955). — D. 4.0, FOURCROY, etwa 4.73 KARSTEN, 5.456 FILHOL. D. des durch Glühen von $Ba(NO_3)_2$ dargestellten. regulär kristallisierten: 5.72; des durch Glühen von $Ba(OH)_2$ dargestellten, optisch ein- oder zweiachsigen: 5.32. BRÜGELMANN (*Z. anal. Chem.* **19**, 238; *J. B.* **1880**, 236). — Schmilzt erst im heftigsten Essenfeuer, ABICH, vor dem Knallgasgebläse zu einer bleifarbenen Schlacke, welche sich an der Luft mit einem weißen Pulver bedeckt. CLARKE. Läßt sich mit 50 Volt und 25 Amp. verflüssigen und verflüchtigt sich bei etwas höherer Spannung. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 136; *J. B.* **1895**, 694). Ist bei 2000° vollkommen verflüssigt; bei 2500° scheint es sich noch nicht zu zersetzen. MOISSAN. — Leitet die Elektrizität nicht; für das elektrische Leitvermögen gilt das bei CaO Gesagte. HORTON. — Ueber die Löslichkeit in W. vgl. $Ba(OH)_2$. Unl. in Aceton. EIDMANN (*Dissert. Giessen* **1899**; *C.-B.* **1899**, II, 1014). — Geschmack ätzend und alkalisch; wirkt auf organische Substanzen weniger stark ätzend als NaOH oder KOH. Besitzt auch außer seiner Aetzwirkung giftige Eigenschaften. — Löst sich in 3.3 T. geschmolzenem KOH, nimmt in dieser Schmelze aus der Luft leicht O auf. MEUNIER (*Compt. rend.* **60**, 557; *J. B.* **1865**, 163).

Thermochemisches. — (Ba,O) = 130.38 Kal.; (Ba,O,H_2O) = 148.00 Kal.; (Ba,O,aq) = 158.26 Kal. J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117). (BaO fest, H_2O flüss.) = 17.6 Kal. Berthelot (*Annuaire du Bur. des Longitudes*, **1877**, 395; Ref. *Wied. Ann.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 136). (BaO,aq) = 34.52 Kal.; ($Ba(OH)_2$,aq) = 18.33 Kal.; ($Ba(OH)_2,8H_2O$,aq) = —15.21 Kal.; (BaO,H_2O) = 22.26 Kal.; ($Ba(OH)_2,8H_2O$) = 27.47 Kal. Thomsen (*Ber.* **16**, 2613; *J. B.* **1883**, 148). Berthelot's niedrigere Werte sind wahrscheinlich infolge ungenügender Berücksichtigung des gebundenen CO_2 unzuverlässig. Thomsen. — Ba (fest) + nH_2O (flüss.) = $Ba(OH)_2$ (verd. Lsg.) + H_2 (trocken) + 92.50 Kal. bei 16°. Ba + O = BaO (fest) + 133.4 Kal. Guntz (*Compt. rend.* **136**, 1071; *C.-B.* **1903**, I, 1293).

γ) Chemisches Verhalten. — Ueber Reduktion zu Ba vgl. S. 8. — Wird beim Glühen mit P, S sowie mit gasförmigen Säuren zersetzt. Berzelius. Reagiert bei völligem Ausschluß von W. nicht mit SO_3. Baker (*Chem. N.* **67**, 263; *J. B.* **1893**, 235). Trockenes HCl-Gas soll nach Veley (*Chem. N.* **71**, 34; *J. B.* **1895**, 509) bei jeder Temp. mit BaO reagieren. SO_2 wird von 200° ab absorbiert; bei 230° ist die Einw. nach vier Wochen durch B. von $BaSO_3$ beendigt. Birnbaum u. Wittich (*Ber.* **13**, 651; *J. B.* **1880**, 257). — Mit trockenem H_2S reagiert BaO bei 15° bis 90° höchst unbedeutend; erst auf Zugabe eines Tropfens W. erfolgt Rk. Hughes (*Phil. Mag.* [5] **33**, 471; *J. B.* **1892**, 546). — Im Cl-Strome erglüht BaO und verwandelt sich in $BaCl_2$ (vgl. daselbst); über Verhalten gegen J vgl. bei Ba-Perjodat. — Leitet man über erhitztes BaO den Dampf von CS_2, so entsteht unter Erglühen ein Gemenge von BaS und $BaCO_3$. Berzelius. — Mit NH_4Cl erfolgt bei gewöhnlicher Temp. keine Entw. von NH_3, wie die thermochemischen Verhältnisse dies voraussehen lassen; die Umsetzung erfolgt mit einiger Geschwindigkeit erst bei 180° bis 200°. Isambert (*Compt. rend.* **100**, 857; *J. B.* **1885**, 409). — Mit SiO_2 und C reagiert BaO beim Erhitzen im elektrischen Ofen nach: $BaO + 2SiO_2 + 5C = BaSi_2 + 5CO$. Bradley (*Chem. N.* **82**, 149; *C.-B.* **1900**, II, 890). Al_2O_3, Cr_2O_3, SiO_2 und Fe_2O_3 lösen sich in BaO bei Weißglut und geben damit kristallisierbare, in HCl ll. Verbb. Mitscherlich (*J. prakt. Chem.* **83**, 485; *J. B.* **1861**, 843). — Beim Erhitzen von $BaCO_3$ mit Li_2CO_3 auf 1200° entsteht nicht, wie dies beim Ca der Fall ist, eine isomorphe Mischung der beiden Oxyde, sondern das Li verflüchtigt sich vollkommen. Lebeau (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 433; *C.-B.* **1906**, I, 217).

δ) Zusammensetzung. — Rammelsberg (*Pogg.* **137**, 315; *J. B.* **1869**, 223) fand in dem durch Glühen von $Ba(NO_3)_2$ in Porzellanretorten erhaltenen Zers.-Prod. 86.26 und 86.36% Ba; ber. für BaO 89.55, für Ba_3O_4 86.54; Rammelsberg nahm die Formel Ba_3O_4 an, jedoch ist der zu hohe O-Gehalt zweifellos auf eine Beimengung von BaO_2 zurückzuführen. BaO, welches durch Glühen von $Ba(NO_3)_2$ in hessischen Tiegeln dargestellt war, die vorher mit Baryt ausgerieben waren, enthielt im Mittel 93.2% BaO, entspr. 83.46% Ba, ferner 0.4 bis 1.09% durch $KMnO_4$ entziehbaren O, sowie selbst unmittelbar nach dem Glühen 1 bis 2% H_2O und 1.2 bis 1.4% CO_2, schließlich noch Al_2O_3 und SiO_2. Przibylla u. Pichler (*in Krauts Labor.*, 6. Aufl. d. Bd., Bd II, **1**, 258).

C. *Baryumhydroxyd.* a) *Wasserfrei.* $Ba(OH)_2$. — Technische Darst. vgl. S. 2 f. und bei BaO_2. — BaO zerfällt beim Anfeuchten mit W. unter Wärmeentw., die bis zum Glühen und Schmelzen des $Ba(OH)_2$ gehen kann. Döbereiner (*Schw.* **6**, (1812) 367). Stark gebranntes BaO wird nur sehr langsam gelöscht. H. Rose (*Pogg.* **86**, (1852) 283). — Durch Schmelzen der höheren Hydrate im Silbertiegel bei Glühhitze. — Weißes Pulver oder geschmolzene, weiße M. von kristallinischem Gefüge. Schmilzt bei gelinder Glühhitze zu einem Oel. D. 4.495. Filhol. — Während BaO in Crookes'schen Röhren kaum leuchtet, phosphoresziert $Ba(OH)_2$ lebhaft orangegelb. Crookes (*Proc. Roy. Soc.* **32**, 206; *Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, 555; *Chem. N.* **43**, 237; *Compt. rend.* **92**, 1281; *J. B.* **1881**, 132). — Unl. in Aceton. Eidmann (*Dissert. Giessen* **1899**; *C.-B.* **1899**, II, 1014). — Die Dampftension ist im Vakuum bei 100° noch äußerst gering. Lescoeur (*Compt. rend.* **96**, 1578; *J. B.* **1883**, 348). Verliert bei heftigem

Glühen kein W., wenigstens bei Abschluß von CO_2. Buchholz u. Gehlen (*N. Gehl.* **4**, 258). Nach Abich verliert es im stärksten Glühofenfeuer an Gewicht. In einem lebhaften Luftstrome oder H-Strom wird es bei heller Rotglut unter B. von BaO oder BaO_2 vollständig zersetzt. 100 T. $Ba(OH)_2$ verloren im H-Strom 9.67 % H_2O und hinterließen 90.33 T. BaO; (ber. 10.51 H_2O, 89.49 BaO). Boussingault. Nach vierstündigem Erhitzen im H-Strome auf Rotglut ist die Ueberführung in BaO vollendet. Dittmar (*J. Soc. Chem. Ind.* 7, 730; *J. B.* **1888**, 549). — Trockenes CO_2 wirkt auf entwässertes $Ba(OH)_2$ bei 120° noch nicht ein; erhitzt man aber fast zur Glühhitze, so entweicht schnell W., während die Substanz, ohne zu schmelzen, stark schwindet; die hierbei aufgenommene CO_2-Menge entspricht einer quantitativen Ueberführung in $BaCO_3$. BaO nimmt zwar gleichfalls nahe der Glühhitze CO_2 auf, jedoch nicht quantitativ. Beckmann (*J. prakt. Chem.* [2] 27, (1883) 138). — Beim Glühen auf Kohle schmilzt es, zieht unter heftigem Sieden in die Kohle ein und bildet damit eine harte Masse. Berzelius. — Wird, wenn wasserfrei, von Chlorgas nicht angegriffen, jedoch um so leichter, je mehr W. zugegen ist. Ein Prod. der Zus. $Ba(OH)_2,H_2O$ nimmt 3.5 % Cl auf, ein solches der Zus. $Ba(OH)_2,3.75\ H_2O$ bereits 27.6 %; bei Ggw. von mehr W. tritt schließlich für jedes At. Ba ein Mol. Cl ein. Intermediär erfolgt wohl B. von Hypochlorit, doch zers. sich dasselbe schnell. Konigel-Weisberg (*Ber.* **12**, (1879) 346, 511). — Mit $POCl_3$ tritt bei gewöhnlicher Temp. teilweise Zers. ein, wobei sich unter Wärmeentwicklung HCl-Gas bildet; jedoch ist die Umsetzung auch nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade noch nicht vollkommen, da mit W. noch unverändertes $Ba(OH)_2$ ausgezogen werden kann; hierbei hinterbleiben $BaHPO_4$ (und $BaCO_3$). Geuther (*Ann.* **123**, 119; *J. B.* **1862**, 234).

b) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Aus den höheren Hydraten (vgl. diese) an trockener Luft.

c) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Man kocht in einem eisernen Gefäß eine Schmelze von $Ba(OH)_2,8H_2O$ so lange, bis der Sdp. auf 108.5° gestiegen ist und kühlt dann sehr langsam ab. Boden, Wände und Oberfläche bedecken sich mit Kristallen, welche an der Oberfläche durchstoßen werden, worauf man den inneren, flüssigen Kern abgießt. Darauf läßt man die Kristalle langsam weiter abkühlen, wobei ein deutliches Knistern hörbar wird. Beim Zerschlagen der Kruste findet man das Innere mit prächtigen, diamantglänzenden, büschel- und bündelförmig angeschossenen langen Nadeln und dicken Säulen bedeckt. Die Kristalle erreichen zwei cm Länge; Härte 2.5. Rhombisch. a : b : c = 0.58905 : 1 : 0.78038; optisch positiv. Beobachtete Flächen: {110}; {010}; {101}. — Die Kristalle zerfallen beim Eintragen in W. zunächst in ein weißes Pulver. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie diejenigen des Hydrates mit 8 Mol. H_2O. Unl. in A. und Aether. An trockener Luft und im Exsikkator verliert das Salz zwei Mol. H_2O, ohne seine äußere Form zu ändern. Bauer (*Z. angew. Chem.* **1903**, 341).

			Bauer.	
BaO	68.04	67.07	67.67	67.90
H_2O	31.96	31.89	31.89	31.89
$BaO,4H_2O$	100.00	98.96	99.56	99.79

Enthielt außerdem 0.50 % $K_2O + Na_2O$, 0.12 % MgO, 0.08 % SrO, sowie 0.07 % $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Bauer.

d) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. 1. *Gewöhnliche Modifikation.* — Technische Darstellung S. 2 ff. Man fällt die wss. Lsg. von $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ oder $Ba(CH_3CO_2)_2$ durch k. wss. KOH und befreit den ausfallenden Nd. durch Waschen mit eiskaltem W. oder mit A. von K-Salzen. Anfrye u. Darcet (*Gehl.* **3**, (1804) 325), Kirchhoff (*Gehl.* **4**, (1804) 658), Pessina (*Brugn. Giorn.* **17**, 265). Nach Mohr (*Ann.* **100**, 294; *J. B.* **1856**, 333) trägt man in sd. wss. NaOH,

D. 1.1 bis 1.15, die ber. Menge gepulvertes $Ba(NO_3)_2$ ein, verdünnt nötigenfalls bis zur völligen Lsg., filtriert und reinigt die beim Erkalten anschießenden Kristalle durch Abschleudern und Umkristallisieren. — Das Oktohydrat kristallisiert im allgemeinen beim Erkalten der Lsg. von BaO oder eines seiner anderen Hydrate in h. Wasser. — Wasserhelle Kristalle des monoklinen Systems, jedoch mit pseudotetragonaler Symmetrie, so daß es dem wirklich tetragonalen $Sr(OH)_2,8H_2O$ sehr ähnlich ist. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9990 : 1 : 1.2779; β = 98°56. Foullon (*Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. Wien* **35**, (1885) 727; Ausz. *Z. Kryst.* **12**, 531). Teils dicktafelige Kristalle mit c{001}, i{112}, o{111}, l$\{11\bar{2}\}$, w$\{11\bar{1}\}$, r{101}, $\varrho\{10\bar{1}\}$, m{110}, teils nach der a-Achse prismatische Kristalle mit den weiteren Flächen e{011}, f{021}, b{010}, manchmal noch flächenreichere Tafeln. (001) : (111) = *56°8'; (001) : $(\bar{1}11)$ = 65°50½'; (111) : $(1\bar{1}1)$ = *71°52'; (111) : $(\bar{1}11)$ = 76°51½; (011) : (001) = 51°37'; (101) : (001) = 46°30½'; $(\bar{1}01)$: (001) = 57°37½. (112) : (001) = 39°5'; $(\bar{1}12)$: (001) = 44°45½; (112) : $(1\bar{1}2)$ = 52°55½'; (112) : $(\bar{1}12)$ = 56°35'; (110) : $(1\bar{1}0)$ = 89°15; (110) : (001) = 83°39'. Vollkommen spaltbar nach c. Achsenebene ⊥ c; 1. Mittellinie fast senkrecht zu c. Siehe auch Groth (*Chem. Kryst.* **1906**, I, 119). — D. 1.656. Filhol (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, 155; *J. B.* **1847** u. **1848**, 40); 2.188, Filhol (*J. Pharm.* [3] **7**, (1845) 271). — Die Kristalle verwittern im Vakuum oder an trockener Luft unter Verlust von 7 Mol. H_2O, (gef. 39.56 %, ber. 39.97 % H_2O) und nehmen dies W. beim Befeuchten unter Wärmeentw. wieder auf. Bloxam (*Chem. Soc. Quart. J.* **13**, 48; *J. B.* **1859**, 131), Beckmann (*J. prakt. Chem.* **27**, (1883) 138).

Dampftension im Vakuum bei verschiedenen Temp. nach Lescoeur (*Compt. rend.* **96**, 1578; *J. B.* **1883**, 348):

Temp:	13.5	20	35.5	58	70	74.5	77	100°
Tension:	4.5	5.6	20.5	84	174	213	213	520 (?) mm.

Bezeichnet man die Spannung des unverbundenen W. mit 1, so besitzt das erste Mol. Kristallwasser des Oktohydrates die Spannung 0.88 bis 0.92, das zweite bis sechste die Spannung 0.18 bis 0.22, das vorletzte die Spannung 0.11 und das letzte entweicht über H_2SO_4 nicht. Müller-Erzbach (*Ber.* **19**, (1886) 2876). Das Hydrat $Ba(OH)_2,H_2O$ besitzt im Vakuum bei 100° eine Dampftension von 45 mm; unterhalb 75° ist die Tension jedoch geringer als ein mm. Lescoeur.

Dampftension verschiedener Hydrate bei 15° nach Müller-Erzbach (*Ber.* **20**, (1887) 1628):

Tension von $Ba(OH)_2$ +	$8H_2O$	7 bis $3H_2O$	$2H_2O$	$1H_2O$
mm	11.4	2.46	1.3	0

Hieraus schließt Müller-Erzbach auf die Existenz von Hydraten mit einem, zwei, sieben und acht Mol. H_2O.

Schmilzt in seinem Kristallwasser bei 78.5°, Rosenstiehl u. Rühlmann (*Bull. soc. Mulhouse* **40**, 152; *J. B.* **1870**, 314), bei 78°, Bauer (*Z. angew. Chem.* **1903**, 345; *Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 401); bei 83° bis 85°, Veley (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 371); bei 79.9 bis 80°, Richards u. Churchill (*Z. physik. Chem.* **28**, 313; *C.-B.* **1899**, I, 866). Die Angabe des Schmp. zu 100° von Smith (*Phil. Mag. J.* **9**, 87; *Pogg.* **39**, 196; *Berzel. J. B.* **17**, (1838) 106) ist unrichtig. Beckmann. Beim Schmelzen verliert es auch das achte Mol. H_2O, Beckmann, nicht nur sieben Mol., wie Smith u. Bloxam angeben.

	Berechnet von Beckmann.		Smith.	Bloxam.	Phillips.	Noad.	Rose.	Filhol.
BaO	171	48.57	48.21	48.26	47.28	46.94	46.66	51.43
$9H_2O$	162	51.43	51.79	51.74	52.72	53.06	53.34	48 57
$Ba(OH)_2,8H_2O$	315	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

			Beckmann.
BaO	153	48.57	48.37
H_2O	18	5.71	5.62
$8H_2O$	144	45.72	45 72
$Ba(OH)_2,8H_2O$	315	100.00	99.71

H. Rose sowie Noad (bei Smith), ferner Berthelot (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1109), schließlich Rosenstiehl u. Rühlmann nehmen die Formel $Ba(OH)_2,9H_2O$ an, für welche

BUCHHOLZ, der rund 50% H_2O fand, 48.62% H_2O berechnet. Doch fand NOAD in SMITH's Kristallen nur 8 Mol. H_2O, BLOXAM bestätigte mit 45.59% gleichfalls die Formel mit $8H_2O$, desgl. MOHR (*Titrierbuch, Braunschweig* **1855**, I, 73); FILHOL (*J. Pharm.* [3] **7**, 271; *Berzel. J. B.* **26**, (1847) 171) gibt die jedenfalls unrichtige Formel $Ba(OH)_2,7H_2O$.

Ein technisches Prod. war mit 1.5% SrO verunreinigt. KRAUT (*6. Aufl. d. Hdb., Bd. II, 259*); ein anderes enthielt $BaCO_3$, $BaSO_4$, BaS_2O_3 sowie Spuren von BaS und $BaSO_3$. HINTZ u. WEBER (*Z. anal. Chem.* **30**, 24; *J. B.* **1891** 2468). — Technisches $Ba(OH)_2,8H_2O$ enthielt 48.40 % BaO, 31.32 % H_2O, 0.16 % K_2O und Na_2O, 0.05 % SrO, 0.04 % MgO, 0.03 % Al_2O_3 und Fe_2O_3, sowie Spuren von CO_2 und $Ba_2Fe(CN)_6$. BAUER.

2. *Eine andere Modifikation* des Oktohydrats (vgl. kolloides $BaSO_4$, S. 46) entsteht, wenn man eine methylalkoholische Lsg. von BaO entweder mit gleichviel Aethylalkohol und einigen Tropfen W., oder mit dem halben Vol. W. und dann mit etwas Ae. versetzt. Der entstehende grobkristallinische, prächtig nadelförmige Nd. besitzt nach kurzem Trocknen zwar gleichfalls die Zus. $Ba(OH)_2,8H_2O$, verliert aber zum Unterschied von der gewöhnlichen Form [? vgl. unter 1)] das W. über P_2O_5 bis auf ein Mol., löst sich auch glatt in Methylalkohol. NEUBERG u. NEIMANN (*Biochem. Z.* **1**, (1906) 173).

e) *Mit* 16 *Mol.* H_2O. — ARTUS (*J. prakt. Chem.* **6**, 172; *Berzel. J. B.* **16**, (1837) 99) erhielt in der Kälte Kristalle mit 36% $Ba(OH)_2$ und 64% H_2O; (ber. für ε) 37.28 % und 62.72 %).

f) *Wässrige Lösung.* — BaO, $Ba(OH)_2$ und $Ba(OH)_2,H_2O$ lösen sich in W. unter Wärmeentw., dagegen löst sich $Ba(OH)_2,8H_2O$ unter Wärmeabsorption; vgl. oben. — Die wss. Lsg. ist farblos, stark alkalisch (bei äquivalentem Gehalt gegen Curcuma stärker alkalisch als $Ca(OH)_2$-Lsg.), PETTENKOFER (*Ann. Suppl.* **2**, (1863) 28). — Durch A. nicht fällbar. — Die Lsg. überzieht sich an der Luft mit einer Haut von $BaCO_3$, bis endlich sämtliches $Ba(OH)_2$ als $BaCO_3$ ausgefallen ist. — 100 T. k. W. lösen 5, 100 T. sd. W. lösen 50 T. $Ba(OH)_2$. DAVY. 100 T. W. von 20° lösen 3.45 T. BaO, BINEAU (*Compt. rend.* **41**, 509; *J. B.* **1855**, 295). 100 T. W. lösen bei 13° 2.86, bei 47° 13.3, bei 70° 17.9 T. BaO. OSANN. 100 T. W. lösen nach ROSENSTIEHL u. RÜHLMANN (*Bull. soc. Mulhouse* **40**, 153; *J. B.* **1870**, 314) bei:

Temp.:	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
T. BaO:	1.5	1.75	2.22	2.89	3.48	4.19	5.0	6.17	7.36	9.12	11.75

Temp.:	55°	60°	65°	70°	75°	80°
T. BaO:	14.71	18.76	24.67	31.9	56.85	90.77

Erhitzt man im Kristallwasser geschmolzenes $Ba(OH)_2,8H_2O$ zum Sieden, so entsprechen den verschiedenen %-Gehalten der entstehenden Fl. an BaO folgende Sdpp.:

%BaO:	49.05	50.05	52.43	53.72	55.35	57.49	58.74	61.44
Sdp.:	103°	104°	105°	106°	107°	108°	108.5°	109°

Bei 109° erfolgt Ausscheidung von $Ba(OH)_2,3H_2O$. BAUER. 100 T. W. lösen bei 25° 55.08 Millimol $^1/_2Ba(OH)_2$; 100 T. eines Gemisches von 70 T. Aceton und 30 T. W. lösen nur 0.08 Millimol. HERZ u. KNOCH (*Z. anorg. Chem.* **41**, 315; *C.-B.* **1904**, II, 1183; *Z. anorg. Chem.* **46**, 193; *C.-B.* **1905**, II, 956). A. von 50% löst weniger als $^1/_2$% seines Gewichtes an $Ba(OH)_2$, $8H_2O$. BECKMANN. $Ba(OH)_2$ löst sich in wss. NaCl-Lsg. reichlicher als in W., desgl. in gesättigten Lsgg. von KNO_3 und $NaNO_3$. KARSTEN (*Philos. der Chem. Berlin* **1843**, 178).

D^{18}. der wss. Lsg. von 2.30 g $Ba(OH)_2,8H_2O$ in 100 g Lsg. 1.0120; von 4.60 g 1.0252. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **6**, (1879) 1). — Ueber die DD^{80}. und Erstarrungspunkte verschiedener $Ba(OH)_2$-Lsgg.: HAFF (*Chem. N.* **86**, 283; *C.-B.* **1903**, I, 127). Erstarrungspunkt des Kryohydrates: —0.5°; dasselbe enthält 565 Mol. H_2O. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] **6**, 35; *J. B.* **1878**, 55). — Leitfähigkeit in wss. Lsg.: ARRHENIUS (*Sur la conduct., Stockholm* **1884**; *J. B.* **1885**, 260).

Mol. Leitvermögen bei 25° nach Ostwald (*J. prakt. Chem.* **33**, (1886) 352), vgl. Kohlrausch u. Holborn (*Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig* 1898):

v	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ	372	392	410	429	448	461	465	469

Spez. Leitvermögen bei 18° in reziproken Ohm nach Kohlrausch:

Normalität $^1/_2Ba(OH)_2$	0.148	0.299
K	0.0250	0.979

Nach Maumené (*Compt. rend.* **96**, 1730; *J. B.* **1883**, 349) soll der W.-Gehalt der Hydrate des BaO nicht den Gesetzen der konstanten Proportionen folgen.

Auf einen Alkaligehalt prüft man die $Ba(OH)_2$-Lsg., indem man eine klare Probe mit $H_2C_2O_4$ titriert, alsdann eine zweite, gleichgroße Probe nach dem Versetzen mit $BaCO_3$ in gleicher Weise titriert. Bei Anwesenheit von Alkali verbraucht die zweite Probe eine größere Menge von $H_2C_2O_4$ zur Neutralisation, da zunächst Alkalioxalat und aus diesem vermittels des $BaCO_3$ Alkalikarbonat und BaC_2O_4 gebildet werden und durch diesen sich wiederholenden Vorgang ein Teil der $H_2C_2O_4$ zur Zers. des $BaCO_3$ verbraucht wird. Pettenkofer (*Ann. Suppl.* 2, (1863) 28).

D. *Baryumdioxyd.* BaO_2. (*Baryumperoxyd.*) I. *Wasserfreies.* a) *Darstellung.* — 1. Leitet man über BaO, welches in einer Glas- oder Porzellanröhre zu schwachem Glühen erhitzt wird, Sauerstoff, so wird derselbe schnell absorbiert. Gay-Lussac u. Thénard. Wie Thénard (*Ann. Chim. Phys.* 8, (1818) 308) vermutete und Rammelsberg (*Pogg.* **44**, (1838) 588) bestätigte, werden hierbei auf ein Mol. BaO ein At. O aufgenommen. Auch der Glührückstand von $Ba(NO_3)_2$ kann hierzu verwendet werden, Rammelsberg, ebenso $Ba(OH)_2$, welches im Luftstrom bei Rotglut völlig unter B. von BaO_2 zersetzt wird, Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* [3] 35, 5; *J. B.* **1851**, 295), schließlich auch $BaCO_3$, welches, wenn auch weniger vollständig, unter Verlust von CO_2 in BaO_2 übergeht. Boussingault; Struve (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 22). — Ueber die Wichtigkeit der Anwesenheit kleiner Mengen von W. für die Absorptionsfähigkeit an O gehen die Angaben auseinander. Nach Boussingault erfolgt die Absorption des in der atmosphärischen Luft enthaltenen sowie des reinen O bei dunkler Rotglut nur dann schnell und vollständig, wenn kleine Mengen W. vorhanden sind; völlig getrockneter O oder Luft werden nicht oder nur sehr langsam absorbiert. Brodie (*Ann. Suppl.* **3**, 200; *J. B.* **1863**, 315) welcher vielleicht mit völlig trockenem O arbeitete, vermochte nur 6 T. O auf 100 T. BaO zu fixieren. Auch Le Chatelier (*Compt. rend.* **115**, 654; *J. B.* **1892**, 392) gibt an, daß trockener O nicht absorbiert werde; dagegen betont Beckmann (*J. prakt. Chem.* [2] 27, (1883) 141) ausdrücklich, daß die Ggw. von W. für die Aufnahme des O durch BaO unwesentlich sei. — Das BaO darf fernerhin beim Glühen nicht zusammengesintert sein, da es sonst keinen O mehr aufnimmt. Kuhlmann (*Ann. Chim. Phys.* [3] 20, (1847) 23; *J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 297). — *Darstellung von porösem BaO:* α) Ein für die Gewinnung von O sehr brauchbares BaO erhält man durch Glühen von Bimsstein, welcher mit $Ba(NO_3)_2$ getränkt ist. Brins Oxygen Comp. u. Murray (*Engl. Pat.* 17298 (1891); *C.-B.* **1893**, I, 191). — β) Im elektrischen Lichtbogen erschmolzenes, sehr hartes BaO wird in poröse Form übergeführt, wenn man es fein pulvert und ein Gemisch von 88.5 T. BaO mit 10 T. $Ba(NO_3)_2$ und 1.5 T. Kohle hoch, aber nicht im Lichtbogen direkt, erhitzt. Aus dem Gemisch entwickeln sich bei Glühhitze lebhaft nitrose Dämpfe, welche eine Auflockerung des Prod. bewirken. Schulze (*D. R.-P.* 172070 (1903); *C.-B.* **1906**, II. 384). — γ) Durch Erhitzen von $BaCO_3$ entsteht ein brauchbares BaO, wenn die Temp. der Zers. durch Zusatz anderer Stoffe erniedrigt wird, z. B. nach: $BaCO_3 + Ba(NO_3)_2 + 2C = 2BaO + 2NO_2 + 3CO$. Es ist nicht nötig, die durch diese Gleichung geforderte Menge $Ba(NO_3)_2$ anzuwenden, doch ist es empfehlenswert; der Kohlenstoff wird durch Zusatz von Teer, Sirup oder von flüchtigen Kohlenwasserstoffen geliefert, welche ein Aufblähen der M. bewirken. Siemens u. Co., (*D. R.-P.* 158950 (1903); *C.-B.* **1905**, I, 907). — δ) Ein poröses BaO erhält

man in der Hitze nach: $3BaC_2 + 3Ba(OH)_2 = C_6H_6 + 6BaO$. Je nach der Höhe der Temp. bildet sich auch anstatt C_6H_6 Naphtalin oder Anthracen. BRADLEY u. JACOBS (*D. R.-P.* 125936 (1898); *C.-B.* **1902**, I, 77; *D. R.-P.* 142051 (1898); *C.-B.* **1903**, II, 78). — ε) Wasserhaltiges BaO wird bei 150 bis 200° getrocknet, gepulvert, innig mit Kohle vermengt und in Tiegeln, welche mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz ausgekleidet sind, auf 1000 bis 1200° erhitzt. BONNET, RAMEL u. CONS. (*D. R.-P.* 108255 (1898); *C.-B.* **1900**, I, 935). — *Darstellung von BaO und gleichzeitige Weiterverarbeitung auf* BaO_2: α) Zuerst zur technischen Gewinnung von O benutzt von L. u. A. BRIN (vgl. *Dingl.* **260**, (1886) 35). Dieselben, (*Engl. Pat.* 151 (1885); *Ber.* **19**, (Ref.) (1886) 420) gewinnen das hierfür geeignete BaO durch Erhitzen von $Ba(NO_3)_2$ im offenen Tiegel auf 1000 bis 1500° und darauf folgendes, vierstündiges Erhitzen im geschlossenen Tiegel auf Weißglut. Der überschüssige O wird dann, während man erkalten läßt, im Vakuum entfernt. Ueber Apparatur s. auch MARTIN (*D. R.-P.* 128500 (1900); *C.-B.* **1902**, I, 737). — β) Erhitzt man äquivalente Mengen von $BaCO_3$ und Kohle auf Rotglut, läßt auf 500° abkühlen und leitet bei dieser Temp. einen bei 20° mit W.-Dampf gesättigten O-Strom hinzu, so verwandelt sich $^1/_3$ des $BaCO_3$ in BaO_2, der Rest in $Ba(OH)_2$. Verwendet man wasserhaltiges BaO, so erhält man bei 700° ein Prod. von BaO_2, welches die relativ kleinste Menge $Ba(OH)_2$ enthält. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **115**, 654; *J. B.* **1892**, 392). — γ) Zur Gewinnung eines technischen Prod. erhitzt man Blöcke aus $BaCO_3$, Pech, Kohle und Magnesia im oberen Teil eines Kupolofens oder in einem Ringofen auf 1200°, während man von unten Luft von 400° bis 500° einbläst. Das entstehende BaO sinkt unter und wird in der kälteren Zone oxydiert. Dasselbe wird sodann abgezogen. MOND (*Ber.* **16**, 980; *J. B.* **1883**, 1694). — Beschreibung der technischen Operationen bei der Darst. des BaO_2 (*Chem. Ztg.* **18**, 67; *J. B.* **1894**, 585). Ueber die Patentliteratur bezüglich Darst. von BaO und BaO_2: HEINZ (*Chem. Ztg.* **25**, 199; *C.-B.* **1901**, I, 801; *Chem. N.* **85**, 206; *C.-B.* **1902**, I, 1267).

2. Man erhitzt ein Gemenge von Alkalinitrat mit MgO oder CaO bis zur Rotglut, wobei eine poröse M. entsteht, die bei 300° bis 500° aus einem Luftstrome O aufnimmt. Die wss. Lsg. dieser M. wird alsdann mit einer Baryumverbindung umgesetzt. DE HAËN (*D. R.-P.* 82982 (1894); *J. B.* **1895**, 724). — 3. Man bestreut schwach glühendes BaO nach und nach mit kleinen Mengen von $KClO_3$, wobei lebhafteres Erglühen eintritt. Aus der erkalteten M. wird sodann das gebildete KCl mit W. ausgezogen, während BaO_2 ungelöst bleibt. LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* **26**, (1832) 172). Durch Eintragen einer Mischung von BaO mit $^1/_3$ bis 1 T. $KClO_3$ in einen glühenden Tiegel vermag man nur 50 % in BaO_2 zu verwandeln; $KClO_4$ wirkt nicht wesentlich besser als $KClO_3$. BRODIE (*Pogg.* **121**, 372; *J. B.* **1863**, 315). — 4. Man glüht BaO mit $^1/_2$ T. CuO bei heller Rotglut, wobei BaO_2 und Cu entsteht. WANKLYN (*Ber.* **7**, (1874) 1029). — Ueber Reinigung vgl. beim Oktohydrat.

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Weißes, dem MgO ähnliches Pulver. BRODIE; SCHÖNE (*Bull. de la Soc. Imp. des Natur. de Moscou* **1866**, Nr. 3, 208; *Ber.* **6**, 1172; *J. B.* **1873**, 249). Vermindert sein Vol. beim Erhitzen stark, schmilzt bei heller Rotglut, leichter als BaO, entwickelt unter Blasenwerfen O und geht völlig in BaO über. SCHÖNE; GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Ueber die Verwendung zur Darst. von O vgl. Bd. I, 1, S. 4.

Dissoziationsspannung des O bei reinem BaO_2 und verschiedenen Tempp. nach LE CHATELIER:

Spannung in mm:	20	25	65	80	210	260	340	510	620	670
bei Temp.:	525°	555°	650°	670°	720°	735°	750°	775°	785°	790°

Im Vakuum erfolgt die Zers. in BaO und O schon bei dunkler Rotglut. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **84**, 521; *J. B.* **1877**, 244; ausführlicher *Ann. Chim. Phys.* [5] **19**, (1880) 464).

c) *Chemisches Verhalten.* α) *Gegen Gase.* — H verwandelt das BaO_2 in der Hitze unter Entweichen von Sauerstoff, BOUSSINGAULT, unter Funken-

sprühen, Gay-Lussac und Thénard, in $Ba(OH)_2$. — NH_3-Gas wirkt erst bei ziemlich hoher Temp. nach: $3BaO_2 + 2NH_3 = 3Ba(OH)_2 + N_2$. Michel u. Grandmougin (*Ber.* **26**, (1893) 2567). — N_2O reagiert erst zwischen 500° und 600° unter B. von N und $Ba(NO_2)_2$. Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **120**, 618; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 870; *J. B.* **1895**, 560). — Cl entwickelt aus dem unter etwas W. verteilten BaO_2 ozonfreien Sauerstoff. Baudrimont (*Compt. rend.* **62**, 829; *J. B.* **1866**, 160). — In trockenem HCl-Gase erhitzt sich BaO_2 unter B. von Cl, O und zuweilen von O_3. Weltzien (*Ann.* **138**, (1866) 162). — In einem schnellen Strom von CO wird das erhitzte BaO_2 weißglühend unter gleichzeitiger Flammenerscheinung. SO_2 wirkt in ähnlicher Weise. Wöhler (*Ann.* **78**, 125; *J. B.* **1851**, 335). — CO_2 entwickelt O unter B. von $BaCO_3$. Brodie (*Pogg.* **120**, (1863) 294).

β) Andere Reaktionen bei Abwesenheit von Wasser. — Kohle, B, P, S und Metalle (vgl. jedoch Darst. 4)) entziehen in der Hitze den überschüssigen Sauerstoff. Gay-Lussac u. Thénard. Verhalten von trockenem J in der Hitze vgl. bei Ba-Perjodat. — Wasserfreies $NH_2.OH$ reagiert unter Entzündung. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **11**, 18; *J. B.* **1892**, 580). Bringt man einen Kohlenstab einerseits, ein Stück BaO_2 andererseits in geschmolzenes K_2CO_3 und verbindet dieselben mit einem Draht, so entsteht ein Strom von etwa einem Volt, während sich die Rk.: $2BaO_2 + C = 2BaO + CO_2$ vollzieht. Korda (*Compt. rend.* **120**, 615; *Ber.* **28**, (1895) 407 (Ref.)). — Bei Reibung mit organischen Substanzen können Explosionen entstehen. Dupré (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 492; *J. B.* **1897**, 775). — Ueber das beim Eintragen von BaO_2 in konz. H_2SO_4 entstehende Gas vgl. bei Ozon, Bd. I, 1, S. 35.

γ) Gegen Wasser, wässrige Säuren und Salzlösungen sowie sonstige Rkk. bei Ggw. von Wasser. — Beim Stehen mit W. tritt allmählich unter Entw. von O Zers. ein. Schöne (*Ann.* **192**, (1878) 267); mit w. W. ist diese Zers. deutlich. Gay-Lussac u. Thénard. — Ueber die katalytische Zers. des H_2O_2 durch BaO_2 vgl. Bd. I, 1, S. 140. — Beim Verreiben mit W. und CS_2 löst es sich zu einer gelben Fl., welche beim Stehen und schneller beim Kochen einen Nd. von $BaCO_3$ gibt, während BaS_2 oder, bei Ueberschuß von BaO_2 auch BaS_2O_3 in Lsg. bleibt. Eine ähnliche gelbe Lsg. entsteht beim Einleiten von H_2S in W., welches BaO_2 suspendiert enthält. Brodie. — J bildet beim Verreiben mit BaO_2 und W. BaJ_2 und Sauerstoff. Brodie (*Pogg.* **120**, (1863) 294). — In wss. Säuren löst sich BaO_2 unter B. von H_2O_2; unter W. aufbewahrtes, nicht aber getrocknetes und verwittertes BaO_2 setzt sich in dieser Weise auch mit verd. H_2SO_4 leicht und vollständig um. J. Thomsen (*Ber.* **7**, (1874) 73). Verd. HCl reagiert in gleicher Weise, während stärkere je nach ihrer Konzentration Cl oder ein Gemenge von Cl und H_2O_2 gibt. Brodie. Säuren deren Rk.-Wärme mit BaO_2 beträchtlich kleiner ist als 3.5 Kal. (z. B. Phenol) veranlassen Entw. von O anstatt B. von H_2O_2; auch für die Umsetzung mit Salzen (z. B. mit $AlCl_3$) gilt diese Regel. Tanatar (*Ber.* **36**, (1903) 1893). — Die wss. Lsg. von Na_2CO_3 ergibt bei der Digestion mit BaO_2 eine Lsg. von Na_2O_2 und $BaCO_3$. Brodie. Mit NH_4Cl-Lsg. erfolgt Rk. nach: $BaO_2 + 2NH_4Cl = BaCl_2 + 2NH_3 + H_2O + O$. Santi (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 673; *C.-B.* **1904**, II, 1626). Bei der Zers. mit den Sulfaten des K, Na oder Li erhielt Weltzien $BaSO_4$ und Lsgg., in welchen er Alkalihydroxyde neben H_2O_2 annimmt. Mit den Lsgg. der Alkali- und Erdalkalisalze reagiert es nicht, mit Mg-Salzen bewirkt es anfangs schwache, später etwas stärkere Entw. von O. Mit $FeCl_3$ reagiert es nach: $6BaO_2 + 4FeCl_3 + 6H_2O = 3O_2 + 4Fe(OH)_3 + 6BaCl_2$; ebenso verhalten sich Mn-, Cr- und Al-Salze (vgl. oben, Tanatar), bei welchen die Entw. von O sehr heftig auftritt. Auch Ni- und Co-Salze liefern eine kräftige Gasentw., Zn- und Cd-Salze dagegen

eine schwächere, die jedoch noch lebhafter ist als bei den Mg-Salzen. Alle Verbb. der Edelmetalle, auch die unlöslichen, bewirken starke Entw. von O, während sie selbst zu Metall reduziert werden; nur H_2PtCl_6 liefert hierbei $BaPtCl_6$; wendet man jedoch $PtCl_4$ an, so wird auch dies zu Metall reduziert. Kupfersalze geben ohne Reduktion einen starken O-Strom. Ozon entsteht hierbei in keinem Falle. KWASNIK (*Arch Pharm.* **229**, 573; *J. B.* **1891**, 485). — Reagiert mit $K_3Fe(CN)_6$ nach: $BaO_2 + 2K_3Fe(CN)_6 = O_2 + K_6BaFe_2(CN)_{12}$; diese Rk. kann zur quantitativen Bestimmung des BaO_2 dienen. KASSNER (*Arch. Pharm.* **228**, 432; *J. B.* **1890**, 2428). QUINCKE (*Z. anal. Chem.* **31**, 1; *J. B.* **1892**, 2530).

	Berechnet von KRAUT.	RAMMELSBERG.
Ba	81.06	78.9
O	9.47	9.2
O	9.47	11.9
BaO_2	100.00	100.0

Aus dieser Analyse glaubt RAMMELSBERG (*Ber.* **7**, (1874) 542) die Formel Ba_3O_7 folgern zu dürfen, welche 78.60 % Ba und 9.18 nicht aktiven, 12.22 % aktiven O erfordern würde. Auch BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **35**, (1853) 37) bestimmt die Menge O, welche 100 T. BaO aufzunehmen und bei stärkerer Hitze abzugeben vermögen einmal zu 12.11 %, während er sie bei zwei anderen Versuchen zu 10.44 und 10.48 % fand; ber. für BaO_2 10.43 %, für Ba_3O_7 13.71. Für das hydratische BaO_2 wies SCHÖNE die Abwesenheit eines Ueberschusses von O nach.

II. *Wasserhaltiges.* a) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — 1. Bleibt eine wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ mit einer abgeschlossenen Luftmenge wochenlang in Berührung, so setzen sich Kristalle von hydratischem BaO_2 ab. SAUSSURE (*Ann. Chim. Phys.* **44**, 23; *Berzel. J. B.* **11**, (1832) 120). — 2. BaO_2 verteilt sich in W. ohne Erhitzung und geht in $BaO_2,8H_2O$ über. THÉNARD (*Ann. Chim. Phys.* 8, (1818) 312). — 3. Man gießt eine mit HCl oder HNO_3 angesäuerte Lsg. von H_2O_2 in k., überschüssiges Barytwasser. THÉNARD. Ueber die Rk. bei Ueberschuß von H_2O_2 vgl. bei III. Benutzt man in der Glühhitze dargestelltes BaO_2, so enthält dieses meist noch aus den Gefäßen stammendes Al_2O_3 und SiO_2, zu deren Entfernung man es pulvert, mit W. zerreibt, in HCl auflöst und mit einer zur Fällung der fremden Bestandteile ausreichenden Menge von $Ba(OH)_2$-Lsg. versetzt. Alsdann filtriert man schnell und versetzt mit einem Ueberschuß von $Ba(OH)_2$-Lsg., wäscht das ausfallende $BaO_2,8H_2O$ aus und preßt es ab. BRODIE; J. THOMSEN. — 4. Man fällt eine Lsg. von $BaCl_2$ oder $Ba(OH)_2$ unter Eiskühlung mit einer solchen von Na_2O_2 und wäscht den Nd. so lange mit w. W. zwecks Entfernung von NaCl und $Ba(OH)_2$ aus, bis das Filtrat $KMnO_4$ zu entfärben beginnt. GEISOW (*Ber.* **37**, (1904) 515). — 5. Gießt man eine Lsg. von käufl. Na_2O_2 in eine solche von BaS, so scheidet sich Baryumperoxyhydrat in feinen, perlmutterglänzenden Schuppen ab, die ziemlich rein sind. JOUBERT (*D. R.-P.* 128418 (1901); *C.-B.* **1902**, I, 504). — 6. Die B. von hydratischem, für die Gewinnung von H_2O_2 sehr geeignetem Peroxyd erfolgt leicht, wenn man BaO_2 mit der Lsg. von $Ba(OH)_2$ behandelt. Die M. backt zusammen, schwillt an und nimmt an Gewicht zu. MERCK (*D. R.-P.* 170351 (1905); *C.-B.* **1906**, II, 185).

Perlglänzende Schuppen; mikroskopische Blättchen des hexagonalen Systems. In geschlossenen Gefäßen haltbar; verwittert an der Luft unter Verlust sämtlichen Wassers; Zers. durch W. vgl. oben. Reagiert alkalisch. Beim Erhitzen nicht über 130° verliert es nur W., bei schnellem Erhitzen entweicht auch O und es hinterbleibt $Ba(OH)_2$. Mit CO_2 entsteht $BaCO_3$. SCHÖNE (*Bull. de la Soc. Imp. des Natur. de Moscou* **1866**, Nr. 3, 208; *Ber.* **6**, 1172; *J. B.* **1873**, 249). — Unl. in A. und Aether. SCHÖNE. Unl. in Aceton. EIDMANN (*Dissert. Giessen* 1899; *C.-B.* **1899**, II, 1014). — Wl. in k. Wasser. THÉNARD. 100 ccm reines W. lösen 0.168 g $BaO_2,8H_2O$; ent-

halten diese 100 ccm jedoch noch 0.3 g $Ba(OH)_2,8H_2O$, so lösen sie nur 0.102 g und bei einem Gehalt von 0.6 g $Ba(OH)_2,8H_2O$ nur 0.019 g $BaO_2,8H_2O$. In der gesättigten wss. Lsg. dieser Verb. gibt daher Barytwasser einen Niederschlag. SCHÖNE (*Ann.* **192**, (1878) 266).

b) *Mit* 10 *Mol.* H_2O. — Man wäscht die Verb. BaO_2,H_2O_2 mit großen Mengen W. oder man fällt überschüssiges Barytwasser unter einem Druck von mehreren kg mit H_2O_2. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, (1880) 157). SCHÖNE u. GRIGORIEFF (*Bull. soc. chim.* [2] 35, 107; *J. B.* **1881**, 205) bestreiten die Existenz dieses Hydrates; nach ihnen hat BERTHELOT ein ungenügend getrocknetes Prod. analysiert. — Glänzende Blättchen, ähnlich der H_3BO_3. Verwittert im Exsikkator sowie beim Waschen mit A. und Aether. BERTHELOT.

		BERTHELOT.		
BaO	43.8	43.1	43.9	43.9
akt. O	4.6	4.9	4.3	4.4
H_2O (Diff.)	51.6	52.0	51.8	51.7
$BaO_2,10H_2O$	100.0	100.0	100.0	100.0

III. *Wasserstoffperoxydhaltiges.* a) BaO_2,H_2O_2. — 1. Durch Einw. von BaO_2 auf H_2O_2. Man kann hierbei sowohl wasserfreies wie wasserhaltiges BaO_2 verwenden, am besten stellt man jedoch das BaO_2 gleichzeitig selbst dar, indem man zunächst berechnete Mengen H_2O_2 zu soviel $Ba(OH)_2$-Lsg. setzt, daß sich $BaO_2,8H_2O$ ausscheidet und dann das Doppelte bis Dreifache der bisher angewandten Menge H_2O_2 hinzufügt und unter nicht luftdichtem Verschluß etwa zwei Tage lang stehen läßt. Ist die $Ba(OH)_2$-Lsg. ziemlich konz. und verwendet man 3 %iges H_2O_2, so verläuft die Rk. unter geringer Wärmeabgabe, sehr lebhafter Entw. von O und B. eines sehr klein kristallisierten Prod.; Kristallform undeutlich. — 2. Durch Versetzen einer Ba-Salz enthaltenden Lsg. von H_2O_2 mit NH_3: Man zersetzt rohes BaO_2 mit HCl oder HNO_3 und fällt 100 Vol.-T. einer solchen Lsg., welche 1 bis 2 % H_2O_2 enthalten soll, mit 40 Vol.-T. NH_3-Lsg. von 10 %. Man schüttelt kräftig und läßt eine halbe Stunde im lose verschlossenen Gefäß stehen, wobei sich die Kristalle an den Wänden, besonders an geriebenen Stellen, ansetzen. Die Ausscheidung wird durch Schütteln sowie durch mäßige Erwärmung beschleunigt. Zwecks Trocknung werden die Kristalle mehrmals mit W., dann mit A., schließlich mit Ae. dekantiert. — Nach 1) gelblich; nach 2) klar und farblos, wenn bei 10° dargestellt, gelblich, wenn bei höherer Temp. gewonnen; mit steigender Temp. wird die gelbe Farbe immer intensiver. Monoklin, gewöhnlich einfache, säulenförmige Kombinationen von Basis und Prisma; meist zusammengewachsen in Form von Büscheln oder Kreuzen. Sehr unbeständig. Bleibt nur weit unter 0° einige Zeit farblos, wird bei Zimmertemperatur sehr bald undurchsichtig und immer intensiver gelb, ohne seine empirische Zus. zu ändern. Später entweicht jedoch ein At. O, wobei die Farbe im Laufe einiger Tage wieder in weiß zurückgeht. Diese Zers. erfolgt auch im geschlossenen Gefäß unter starkem Sauerstoffdruck und sehr schnell bei 50° bis 60°, oberhalb welcher Temp. die Verb. überhaupt nicht existenzfähig ist. Das verbleibende BaO_2,H_2O verliert das W. dann später sowohl an freier Luft wie im Exsikkator schon bei niedriger Temp. Findet die Zers. aber unter W. statt, so bilden sich schöne Kristalle von $BaO_2,8H_2O$. — In den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl.; Säuren zersetzen frisches Material ohne Gasentw.; ist jedoch bereits Gelbfärbung eingetreten, so entwickelt sich um so mehr O, je intensiver die Färbung ist. SCHÖNE (*Ann.* **192**, (1878) 269).

			SCHÖNE.	
			Nach 1)	Nach 2)
BaO_2	169	83.3	83.6	82.8
H_2O	18	8.9	9.7	9.1
O	16	7.8	6.7	8.1
BaO_2,H_2O_2	203	100.0	100.0	100.0

Mit eintretender Gelbfärbung zeigen die Kristalle einen Verlust an Sauerstoff. Im Orig. auch Angaben über die Menge des durch Säuren gebildeten H_2O_2, sowie über die Menge des beim Erwärmen entweichenden Sauerstoffs. SCHÖNE.

b) *Andere Verbindungen.* — Bei Zusatz verschiedener Mengen von H_2O_2 zu $Ba(OH)_2$-Lsg., werden, wenn man Ausfallen des entstehenden BaO_2 vermeidet, die folgenden Wärmemengen frei:

bei Zusatz von:	$^1/_2$	1	2	3	10	12 Mol. H_2O_2
freiwerdende Wärmemenge:	3.121	4.350	7.801	8.552	12.261	13.586 Kal.

Bei kurvenartiger Darst. dieser Zahlen erkennt man die Existenz einer Verb. $BaO,2H_2O_2$ und einer zweiten, welche sehr reich an H_2O_2 ist. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **130**, 716, 834, 778; *C.-B.* **1900**, 845, 947).

IV. *Thermochemisches.* — $BaO_2 = BaO + O - 12.10$ Kal.; $BaO_2 + H_2O = BaO,H_2O + O + 5.52$ Kal. (flüss. H_2O); $+4.00$ Kal. (festes H_2O) $+15.20$ Kal. (gasförm. H_2O). $BaO_2,7H_2O + 3H_2O = BaO,10H_2O + O + 10.60$ Kal. (flüss. H_2O); $+6.40$ Kal. (festes H_2O). BERTHELOT (*Compt. rend.* **85**, 880; *C.-B.* **1877**, 826; *J. B.* **1877**, 88). — BaO_2 (wasserfrei) $+ H_2O_2$ (verd.) $= BaO_2,H_2O_2$ (krist.) $+10.20$ Kal.; BaO_2 (wasserfrei) $+ H_2O$ (flüss.) $= BaO_2,H_2O + 2.8$ Kal.; Wasser fest: 1.40 Kal.; $BaO_2 + 10H_2O$ (flüss.) $= BaO_2,10H_2O$ (krist.) $+ 18.20$ Kal.; Wasser fest: 3.80 Kal.; $H_2O_2 + BaO,H_2O$ (verd.) $= BaO_2$ (wasserfrei) $+ 2H_2O +$ Wasser $+5.60$ Kal.; $2H_2O_2 + BaO,H_2O$ (verd.) $= BaO_2,H_2O_2 + 2H_2O +$ Wasser $+15.80$ Kal.; $BaO_2,H_2O_2 = BaO_2,H_2O + O = 14.20$ Kal.; $BaO_2,H_2O = BaO,H_2O + O + 2.80$ Kal.; $BaO_2,10H_2O = BaO,10H_2O + O + 11.80$ Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, 334; *Bull. soc. chim.* [2] **33**, 289; *Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, 153; *J. B.* **1880**, 137).

Baryum und Stickstoff.

A. *Stickstoffwasserstoffsaures Baryum.* BaN_6. a) *Wasserfrei.* — Darst. ähnlich der analogen Ca-Verb. aus $Ba(OH)_2$ und N_3H oder aus $(NH_4)N_3$ und $Ba(OH)_2$, und nachheriges Ausfällen des überschüssigen $Ba(OH)_2$ durch CO_2. BERTHELOT u. MATIGNON (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 744; *Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 144) verdunsten die Lsg. ber. Mengen von $Ba(OH)_2$ und $(NH_4)N_3$ im Vakuum. Im letzteren Falle scheinbar weniger rein. Beim Umkristallisieren aus W. überzieht sich die Lsg. mit einer Haut, welche nach dem Abfiltrieren und Trocknen ein in W. swl. Pulver darstellt, welches zwar beim Destillieren mit verd. H_2SO_4 noch N_3H abgibt, aber nicht der Zus. BaN_6 entspricht. Aus der Mutterlauge kristallisiert jedoch reines BaN_6. — Kristallwasserfrei. CURTIUS u. RISSOM (*J. prakt. Chem.* [2] **58**, (1898) 287). — Schöne, gut ausgebildete, wasserfreie Kristalle. BERTHELOT u. MATIGNON. Feine Nadeln oder Prismen des rhombischen Systems. a : b : c = 0.3424 : 1 : 0.8461. Beobachtete Formen: b{010}, m{110}, n{120}, r{450}, c{001}, q{011}. (110) : (010) = *71°6'; (120) : (010) = *55°36'; (450) : (010) = 66°53'; (011) : (010) = *49°46'. ROSENBUSCH (*J. prakt. Chem.* **58**, (1898) 261; Ausz. *Z. Kryst.* **33**, 99). S. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **1906**, I, 224). Explodiert nicht durch Hämmern; verpufft mit grünem Licht beim Erhitzen auf einer Metallplatte. In der Schmelzkapillare verpufft es bei 217° bis 221°, bei anhaltendem Erhitzen auf 180° hinterbleibt metallisches Baryum. — Wenig hygroskopisch, nimmt an der Luft in vierzehn Tagen um 0.4% an Gewicht zu. 100 T. W. lösen bei

0°	10.5°	15°	17°
12.5	16.2	16.7	17.3 T. BaN_6.

CURTIUS u. RISSOM. Lösungswärme —7.8 Kal. BERTHELOT u. MATIGNON. 100 T. A. lösen bei 16° 0.0172 T. BaN_6; Ae. löst überhaupt nicht. — Die wss. Lsg. reagiert alkal.; sie wird beim Erhitzen wenig zers.; nach drei-

wöchentlichem Erhitzen auf dem Wasserbade betrug der N-Verlust 4%. CURTIUS u. RISSOM.

			Curtius u. Rissom.			
Ba	136.8	61.96	61.84	62.03	61.55	61.56
6N	84.0	38.04	37.95	37.86	38.32	37.87
BaN_6	220.8	100.00	99.79	99.89	99.87	99.43

b) *Mit* 1 *Mol.* H_2O (?). — Durch Verdunsten der Lsg. von $Ba(OH)_2$ in N_3H über H_2SO_4. — Glitzernde Nadeln, welche beim Stehen ihren Glanz verlieren. Gibt bei gelindem Erhitzen im Glasrohr das W. ab und explodiert bei stärkerem Erhitzen. DENNIS u. BENEDICT (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 22; *Am. Chem. J.* **20**, (1898) 225). CURTIUS u. RISSOM bemühten sich vergeblich, ein W.-haltiges Salz zu erhalten, DENNIS u. BROWNE (*Am. Chem. J.* **26**, 577; *Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 97) stellen jedoch fest, daß die lufttrockene Verb. auch nach einigem Liegen über $CaCl_2$ noch ein Mol. H_2O enthält, welches über H_2SO_4 vollständig abgegeben wird.

		Dennis u. Benedict.
Ba	57.32	57.10
N	35.14	35.01
H_2O	7.54	7.89 (Diff.)
BaN_6,H_2O	100.00	100.00

DENNIS u. BROWNE finden 57.16 bzw. 57.31% Ba.

B. *Baryumnitrid.* Ba_3N_2. — Das durch Reduktion von BaO mit Mg dargestellte Ba absorbiert beim Erhitzen die Luft bis auf den aus den Edelgasen bestehenden Rest. MAQUENNE (*Compt. rend.* **121**, 2147; *J. B.* **1895**, 542). — 1. Man erhitzt ein Amalgam mit 25% Ba im Porzellanrohr in einem Eisenschiffchen auf dunkle Rotglut, während man einen N-Strom darüberleitet. Das Hg destilliert hierbei ab; zum Schluß erhöht man die Temp. auf Orangerotglut, um den Rest des Hg zu entfernen, doch ist bei dieser Temp. auch das Ba_3N_2 bereits etwas flüchtig. MAQUENNE (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 368). — 2. Beim Erhitzen von $Ba(NH_2)_2$ im NH_3-Strome vollzieht sich oberhalb 400° die umkehrbare Rk.: $3Ba(NH_2)_2 = 4NH_3 + Ba_3N_2$; durch Entfernung des NH_3 im Vakuum erhält man Ba_3N_2. GUNTZ u. MENTREL (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 581). — Bildungswärme: $Ba_3 + N_2$ (Gas) $= Ba_3N_2$ (fest) $+$ 149.4 Kal. GUNTZ (*Compt. rend.* **136**, 1071; *C.-B.* **1903**, I, 1293). — Dichte, gänzlich geschmolzene M., welche an den Wänden des stets etwas angegriffenen Schiffchens anhaftet. Bronzefarben, zuweilen von kristallinischer Textur, an der Oberfläche irisierende Nadeln zeigend, die an der Luft matt werden. MAQUENNE. — Schmilzt noch nicht bei 1000°, beginnt aber bei dieser Temp. sich zu verflüchtigen. — Besitzt die Eigenschaft, NH_3 bei hoher Temp. in unbegrenzter Menge in N und H zu zersetzen. GUNTZ u. MENTREL. — Wird von A. nicht angegriffen, wohl aber von W. nach: $Ba_3N_2 + 6H_2O = 3Ba(OH)_2 + 2NH_3$. — Beim Erhitzen mit C entsteht unter weiterer Absorption von Stickstoff $Ba(CN)_2$, (vgl. dieses, sowie BaN_2C). CO reagiert bei Rotglut nach: $Ba_3N_2 + 2CO = Ba(CN)_2 + 2BaO$. MAQUENNE.

			Maquenne.	
Ba	93.62	94.1	94.4	94.0
N	6.38	5.9	5.6	6.0
Ba_3N_2	100.00	100.0	100.0	100.0

Verhältnis von NH_3 zur Gesamtalkalität: ber. 0.25, gef. 0.245, 0.25. GUNTZ u. MENTREL.

C. *Baryumamid.* $Ba(NH_2)_2$. — 1. Entsteht im Laufe mehrerer Tage aus $BaBr_2$, K und überschüssigem fl. NH_3 nach: $BaBr_2 + 2KNH_2 = 2KBr + Ba(NH_2)_2 + H_2$. JOANNIS (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1245). — 2. Nach $BaH_2 + 2NH_3 = Ba(NH_2)_2 + 2H_2$. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 297). — 3. Baryumammonium verliert bei 0° allmählich, bei 30° schneller, bei 60° schnell seine rote Farbe und geht unter Entw. von NH_3

und H in $Ba(NH_2)_2$ über. Die Rk. verläuft im Vakuum schneller. MENTREL (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 497). — 4. Man erhitzt Ba im Eisenschiffchen in einem NH_3-Strome auf 280° bis 400°. — Nach 4) grauweiße geschmolzene M., welche an der Luft nach NH_3 riecht und durch W. langsam zersetzt wird. GUNTZ u. MENTREL (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 578). Bildungswärme: $Ba + 2NH_3 = Ba(NH_2)_2 + H_2 + 53.3$ Kal. GUNTZ (*Compt. rend.* **136**, 1071; *C.-B.* **1903**, I, 1293). — Zersetzt sich im NH_3-Strom oberhalb 460° allmählich unter B. von Ba_3N_2. Da die Rk. reversibel ist (vgl. Ba_3N_2), so verläuft sie besser im Vakuum, d. h. unter Entfernung des entstehenden NH_3. GUNTZ u. MENTREL (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 578).

	Berechnet.	GUNTZ u. MENTREL. Gefunden.	
Ba	81.06	81.8	
Verhältnis der Alkalität des NH_3 zur Gesamtalkalität	0.5	0.486	0.496

D. *Baryumammonium.* Ba,xNH_3. Durch Lösen von Ba-Amalgam von 65% in flüss. NH_3 oder durch Behandeln von Ba mit gasförmigem NH_3 unterhalb 28°. GUNTZ (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 490). Bei 0° greift reines, trocknes NH_3 das Ba schnell an, welches sich dabei feuerrot färbt und sich aufbläht, ohne daß Verflüssigung eintritt. Bei —20° werden weitere NH_3-Mengen absorbiert, wobei eine blauschwarze Fl. auftritt; bei —38° und Atmosphärendruck tritt Verflüssigung des zugeführten NH_3 ein, wobei die Fl. um so heller blau wird, je mehr NH_3 sie enthält. Bei —50° löst fl. NH_3 metallisches Ba sehr schnell, bei höherer Temp. etwas langsamer. Läßt man das NH_3 verdunsten, so hinterbleibt wieder metallisches Ba, erfolgt diese Verdunstung jedoch oberhalb 0°, so entsteht $Ba(NH_2)_2$. — Die Tensionskurve der Lsg. in NH_3 bei verschiedenen Tempp., bzw. diejenige des sich beim Verdunsten daraus abscheidenden roten Körpers zeigt keine merklichen Knickpunkte, doch entspricht der rote Körper, bei welcher Temp. er auch erhalten wird, der ungefähren Zus. $Ba,6NH_3$ bis $Ba,7NH_3$. In sd. $CHCl_3$ beträgt die Tension bei der Zus. $Ba,6.22NH_3$ 47.2 mm, diejenige bei der Zus. $Ba,5.50NH_3$ 90 mm. MENTREL (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 493). — O liefert beim Einleiten in die NH_3-Lsg. bei —50° einen weißen, gelatinösen Nd., welcher sich nur langsam vollständig bildet; bei höherer Temp. tritt die Entfärbung der Fl. beim Durchleiten von O schneller ein; verdunstet man das überschüssige NH_3, so hinterbleibt ein Gemisch von BaO und BaO_2, dessen Zus. sich nach der Temp. der B. richtet; bei —50° entstehen z. B. ca. 9% BaO_2, bei höherer Temp. weniger. — NO_2 liefert beim Einleiten in die Lsg. einen weißen, gelatinösen Nd. von $Ba(NO)_2$. — CO gibt in gleicher Weise Baryumkarbonyl, $Ba(CO_2)$. GUNTZ u. MENTREL (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 585).

E. *Komplexe NH_3-Verbb. des Baryums.* — Aus der Verteilung von NH_3 zwischen der Lsg. von Ba-Salzen und $CHCl_3$ ergibt sich, daß eine Neigung zur B. komplexer NH_3Ba-Ionen zwar besteht, aber noch geringer ist, als diejenige der $CaNH_3$-Ionen. DAWSON u. MAC CRAE (*J. Chem. Soc.* **79**, 1069; *C.-B.* **1901**, II, 384).

F. *Baryumhyponitrit.* a) *Normales.* $Ba(NO)_2$. α) *Wasserfrei.* — 1. Durch Einleiten von NO_2 in die Lsg. des Ba in NH_3 bei —50°. Gelatinöser Nd., der sich beim Verdunsten des NH_3 in Form eines weißen Pulvers absetzt. Hydratisiert sich allmählich an feuchter Luft; bei direktem Zugeben von W. zersetzt es sich unter Entw. von NO. GUNTZ u. MENTREL (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 587). — 2. Durch Vermischen der Lsgg. von $Ag_2N_2O_2$ und NaCl; sind dieselben verd., so kristallisieren nach einiger Zeit prachtvolle, centimeterlange Nadeln von $Ba(NO)_2$, sind die Lsgg. aber einigermaßen konz., so entsteht sofort ein voluminöser, nach einiger Zeit

deutlich kristallinisch werdender Niederschlag. — Swl. in W., zersetzt sich damit bei längerem Stehen, noch schneller beim Erwärmen, indem N_2O entweicht und $Ba(OH)_2$ sich bildet. Auch das CO_2 der Luft zersetzt das nicht völlig trockene Salz. Löst sich leicht in verd. Essigsäure und wird aus der Lsg. durch Neutralisation mit NH_3 oder $Ba(OH)_2$ unverändert wieder gefällt. Zorn (*Ber.* 15, (1882) 1008). — Nach Kirschner (vgl. unten) ist Zorn's Verb. schon ein Verwitterungsprod.

		Zorn.
Ba	69.6	69.9
NO	30.4	30.37
$Ba(NO)_2$	100.0	100.27

β) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — 1. Darst. wie die der analogen Ca-Verb. Maquenne (*Ann. Chim. Phys.* [6] 18, (1889) 564). — 2. Rohes $Ag_2N_2O_2$ wird in starkem NH_3 gelöst, mit einer ammoniakalischen Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ versetzt und die hierbei auftretende, reichliche Ausscheidung mit konz. NH_3, darauf mit A., schließlich mit Ae. gewaschen. Das so erhaltene kristallinische Salz wird auf Papier ausgebreitet und so lange geschüttelt, bis es vollständig zu Pulver zerfallen ist. Trocknet man in anderer Weise, so verliert das Salz W., wodurch sich nach Kirschner die abweichenden Resultate von Zorn und Maquenne erklären. Löst sich in W. etwas mit alkal. Rk. Beim Versetzen mit Säuren entwickelt sich N_2O. Kirschner (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 426; auch *Chem. Ztg.* 21, (1897) 169).

	Berechnet.	Kirschner. Gefunden.	
Ba	51	50.97	51.15
$H_2N_2O_2$	23.01	22.97	
H_2O	26.73	26.78	26.63

b) *Saures.* $BaH_2(NO)_4$. — Man suspendiert $Ba(NO)_2$ in W. und setzt die ber. Menge H_2SO_4 zu; die Rk. bleibt neutral, ohne daß ein Nd. ausfällt. Die Lsg. liefert auf Zusatz von NH_3 oder $Ba(OH)_2$ das normale Salz zurück, bei weiterem Zusatz von H_2SO_4 wird sie dagegen sauer. Da sie sich schon bei gewöhnlicher Temp. langsam, beim Erwärmen schneller unter Entw. von N_2O zersetzt, so kann man selbst durch Eindampfen von konz. Lsgg. im Vakuum über P_2O_5 nur wenige und unreine Kristalle der Verb. erhalten. — Lange Nadeln von anderem Habitus als diejenigen des normalen Salzes. Ll. in W.; die Lsg. zeigt die Rkk. des ursprünglichen Salzes. Dieselbe enthielt NO : Ba im Verhältnis 3.998 : 1. Zorn.

G. *Baryumnitrit.* $Ba(NO_2)_2,H_2O$. a) *Darstellung.* — 1. Durch doppelte Umsetzung zwischen $BaCl_2$ und $NaNO_2$ und fraktionierte Kristallisation. Matuschek (*Chem. Ind.* 25, 207; *C.-B.* 1902, I, 1266). Viel vorteilhafter verfährt man derart, daß man mit dem doppelten der ber. Menge $NaNO_2$ arbeitet. In eine sd. Lsg. von 360 g 96 %igem $NaNO_2$ in einem Liter W. trägt man ein Gemisch von 360 g $NaNO_2$ und 610 g $BaCl_2$ ein; das ausfallende NaCl wird in einem Dampftrichter abfiltriert, das auskristallisierende $Ba(NO_2)_2,H_2O$ durch Centrifugieren abgetrennt und durch Umkristallisieren aus 0.3 T. W. gereinigt. Die Ausbeute an ganz reinem $Ba(NO_2)_2$ ist sehr zufriedenstellend. Die Mutterlauge, welche $NaNO_2$ enthält, kann dann für eine Wiederholung des Verfahrens benutzt werden. Witt und Ludwig (*Ber.* 36, (1903) 4384). Diese Gewinnungsmethode des $Ba(NO_2)_2$ ist auf einen Aussalzungsprozeß zurückzuführen. Witt und Ludwig (*Ber.* 37, (1904) 382). Es liegen in $Ba(NO_2)_2$-NaCl und $BaCl_2$-$NaNO_2$ reziproke Salzpaare vor, von welchen das erstere das stabile ist und sich bei der angewandten Temp. in seinem Umwandlungsintervall befindet. Der große Ueberschuß an $NaNO_2$ verhindert die Abscheidung des $BaCl_2$. Meyerhoffer (*Ber.* 37, (1904) 261). — Nach Matuschek (*Ber.* 40, (1907) 990) schränkt man die bei der Umsetzung anwesende W.-Menge möglichst ein. Wenn man die Rk. streng bei 100° durchführt, so erhält man Ausbeuten von

mehr als 80 %, sobald man 200 g $BaCl_2,2H_2O$, 113.58 g $NaNO_2$ und 60 g W. anwendet. Sogar in trockenem Zustande findet Umsetzung zwischen $BaCl_2,2H_2O$ und $NaNO_2$ statt. MATUSCHEK. — 2. Durch Umsetzung von $AgNO_2$ mit $BaCl_2$. RAMMELSBERG (*Pogg.* **118**, (1863) 287); während der Umsetzung schüttelt man zur Verteilung des $AgNO_2$ am besten mit Seesand. ARNDT (*Z. anorg. Chem.* **27**, 341; *C.-B.* **1901**, II, 167). — 3. Durch gelindes, nicht zu lange andauerndes Glühen von $Ba(NO_3)_2$. HESS (*Pogg.* **12**, (1828) 270). Löst man den Rückstand in W., so kristallisiert unverändertes $Ba(NO_3)_2$ zuerst aus, während etwa gebildetes $Ba(OH)_2$ durch Einleiten von CO_2 ausgefällt werden kann. Das Filtrat wird alsdann so lange mit A. versetzt, als der ausfallende Nd. noch kristallinisch ist ($Ba(NO_3)_2$) und bis er anfängt, flockig zu werden ($Ba(NO_2)_2$). Filtriert man nun abermals, so kristallisiert ein Teil des $Ba(NO_2)_2$ beim Stehen, der Rest kann durch A. gefällt werden. LANG (*Pogg.* **118**, 285; *J. B.* **1862**, 99). Aehnlich verfuhr bereits FISCHER (*Pogg.* **77**, (1849) 115). Ausbeute 10 bis 15 % des $Ba(NO_3)_2$. LANG. Das Verfahren ist nicht zu empfehlen. ARNDT. — 4. Man sättigt eine wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ mit den sich beim Erhitzen aus rauchender HNO_3 entwickelnden roten Dämpfen, dampft ab, zieht die trockene M. mit wenig W. aus, wobei $Ba(NO_3)_2$ ungelöst bleibt und dampft die Lsg. ein. FRITZSCHE (*Pogg.* **19**, (1831) 179). HAMPE (*Ann.* **125**, 337; *J. B.* **1863**, 160) verwendet anstatt der $Ba(OH)_2$-Lsg. in W. suspendiertes $BaCO_3$. Oder er schmilzt $Ba(NO_3)_2$, bis ein dickflüssiges Gemenge von BaO und $Ba(NO_2)_2$ entstanden ist, löst in viel W. und leitet nitrose Dämpfe ein, bis die M. nur noch schwach alkal. reagiert. Nunmehr fällt er durch CO_2 das überschüssige $Ba(OH)_2$, entfernt $Ba(NO_3)_2$ durch Kristallisierenlassen, versetzt die Mutterlage desselben mit A. von 90 %, erhitzt, falls hierbei auch $Ba(NO_3)_2$ ausfiel, zum Sd. und engt das Filtrat ein. Man erhält besonders dann gut ausgebildete Kristalle, wenn man das Filtrat mit absol. A. überschichtet ruhig stehen läßt. HAMPE. ARNDT empfiehlt auch diese Methode nicht.

b) *Eigenschaften.* — Hexagonale Pyramiden. Die durch Ueberschichten der wss. Lsg. mit A. gezüchteten Kristalle bilden hexagonale, wasserklare, völlig durchsichtige sechsseitige Prismen mit sechsseitiger Pyramide, die bis 38 mm lang wurden. VOGEL (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 385). Hexagonal a : c = 1 : 2.5056. Beobachtete Formen: o {10$\bar{1}$1} vorherrschend, ω {10$\bar{1}$2}, m {10$\bar{1}$0}. (10$\bar{1}$0) : (10$\bar{1}$1) = 19°4'; (10$\bar{1}$0) : (10$\bar{1}$2) = 34°39'; (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = 56°24'; (10$\bar{1}$2) : (01$\bar{1}$2) = 48°34'. Optisch negativ. FOCK (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 181). Luftbeständig. MITSCHERLICH. Auch die Lsg. oxydiert sich nicht an der Luft. LANG. Nicht hygroskopisch. WITT u. LUDWIG. Verliert das Kristallwasser bereits unter 100°, z. B. verlor eine Probe bei ca. 90° 6.9 %. Es kann auf dem Wasserbade völlig entwässert werden. Das wasserfreie Salz nahm an der Luft in 20 Tagen wieder 3.10 % H_2O auf, das kristallisierte ist an trockner Luft sowie über H_2SO_4 beständig, an feuchter Luft zerfließt es. VOGEL. — Da das Salz sich bereits bei 115° unter Abgabe von NO zu zersetzen beginnt, so kann der W.-Gehalt nur auf dem Wege der organischen Elementaranalyse bestimmt werden. Deshalb kann man auch Lsgg., deren Sdp. oberhalb 115° liegt, nicht ohne Zers. kochen, während verdünntere Lsgg. beim Kochen völlig beständig sind. WITT u. LUDWIG (*Ber.* **36**, (1903) 4388). Zersetzt sich beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 225 bis 300° nach: $3Ba(NO_2)_2 = 2BaO + Ba(NO_3)_2 + 4NO$ und nach: $2Ba(NO_2)_2 = BaO + Ba(NO_3)_2 + NO + N$; oberhalb 300° zersetzt sich dann das Nitrat weiter, nach: $Ba(NO_3)_2 = BaO + 2NO_2 + O$. Demgemäß entwickelt sich beim Erhitzen des Nitrits unter vermindertem Druck anfangs NO und N, später erst NO_2 und O. RÂY (*J. Chem. Soc.* **87**, 177; *C.-B.* **1905**, I, 211, 994). — Enthält infolge von Verwitterung meist etwas zu wenig Wasser. ARNDT. Nach FOCK soll es überhaupt wasserfrei sein. — Schmp. 220°. ARNDT. — Sll. in Wasser. LANG; HAMPE.

100 ccm W. lösen bei:	0°	20°	25°	30°	35°
g $Ba(NO_2)_2$:	58	63	71	82	97
D. der Lsg.	1.40	1.45	1.50	(1.52)	1.61. VOGEL.

100 ccm eines Gemisches von W. und A. lösen bei 19 bis 21° bei einem Gehalt von:

% Alkohol:	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
g $Ba(NO_2)_2,H_2O$:	49.30	29.30	18.41	13.33	9.11	4.84	2.66	0.98	0.00	0.00

VOGEL. — Kaum lösl. in absol. A., lösl. in 64 T. A. von 90%. LANG; HAMPE.

Aequivalentfähigkeit Λ in wss. Lsg. ($1000\ \eta$ = Grammäqu. in Lit.) nach VOGEL:

$1000\ \eta$	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1	0.05	0.01	0.005	∞
Λ	40.3	45.5	51.3	58.1	66.4	70.9	76.0	83.0	92.1	99.0	105	114	115	122

D.[16] einer Lsg. von 150.005 g im Lit.: 1.1140. Die Lsg. ist ohne Einw. auf Lackmuspapier, eine solche Einw. tritt erst beim Eindampfen zur Trockne infolge Zers. auf. ARNDT; HAMPE. Nach LANG schwach alkal. Gibt mit flüss. NH_3 eine Lsg., welche sich gegen die Lsg. von NH_4-Salzen in flüss. NH_3 folgendermaßen verhält: Es fällen sofort NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J, letzteres kristallinisch; $(NH_4)_2CrO_4$ fällt flockig, auch Ammoniumborat gibt eine Fällung. FRANKLIN u. KRAUS (*Am. Chem. J.* 21, (1899) 1).

	WITT u. LUDWIG. Berechnet.	Gefunden.
Ba	55.47	55.40
N_2O_3	30.77	30.64
H_2O	7.28	7.01

		VOGEL. (Mittel).
Ba	55.47	55.43
N_2O_4	37.52	37.22
H_2O	7.01	7.34
$Ba(NO_2)_2$	100.00	99.99

	Berechnet von LANG.	HESS.	LANG.	HAMPE.
BaO	61.97	61.52	61.97	61.86
N_2O_3	30.74		30.94	
H_2O	7.29		7.31	
$Ba(NO_2)_2,H_2O$	100.00		100.22	

H. *Baryumnitrat.* $Ba(NO_3)_2$. a) *Wasserfrei.* α) *Darstellung und physikalische Eigenschaften.* — 1. Man zersetzt $BaCl_2$ durch eine h. gesättigte Lsg. von $NaNO_3$; hierbei scheiden sich ¾ des entstehenden $Ba(NO_3)_2$ in Form eines Kristallpulvers aus, während der Rest beim Einengen der Mutterlauge kristallisiert. DUFLOS; KUHLMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 54, 396; *Wagners Jahresber.* 1858, 198). — 2. Aus $BaCO_3$ oder BaS durch Zers. mittels HNO_3, analog wie bei $BaCl_2$ beschrieben; vgl. daselbst. Oder auch aus wss. Lsgg. von BaS und $NaNO_3$. MOHR (*Ann.* 25, (1832) 290); vgl. dagegen WITTSTEIN (*Repert.* 66, (1839) 69). — Klare oder mattweiße reguläre Oktaeder ohne deutliche Spaltbarkeit. Ueber Isomorphismus in Mischkristallen mit KNO_3 und $NaNO_3$: BRÜGELMANN (*Ber.* 17, 2359; *C.-B.* 1884, 801, 833); über Isomorphismus mit $Sr(NO_3)_2$ vgl. unter b). — D.[3.9] 3.161, JOULE u. PLAYFAIR; D.[3.9] 3.23, SCHRÖDER; D.[17.5] 3.23 bis 3.24, KREMERS; 3.185, KARSTEN; 3.2 FILHOL; 3.404 BUIGNET. — Von scharfem, herbem Geschmack. — Verknistert in der Hitze. Schmp. 592°, LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [2] 47, 300; *J. B.* 1887, 205); 575°, RAMSAY u. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] 41, 360; *J. B.* 1896, 329). Die eutektische Mischung mit KNO_3, welche 70.47% des letzteren enthält, schmilzt bei 278.5°. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] 17, 462; *J. B.* 1884, 136). — Fluoresziert weder in Röntgen-, noch in Becquerelstrahlen. BARY (*Compt. rend.* 130, 776; *C.-B.* 1900, I, 894); befeuchtet man BaO mit HNO_3, so bemerkt man im Dunkeln Aufleuchten. HEINRICH. — Bildungswärme: (Ba,O_2,N_2O_4) = 229.72 Kal. Lösungswärme: $Ba(NO_3)_2$ in 400 Mol. H_2O = 9.40 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 16, 97; *J. B.* 1877, 117). Bildungswärme aus BaO (fest) und N_2O_5 (fest) = 81.4 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes* 1877, 395; *Ref. Wied. Ann.* 1, (1877) 666; *J. B.* 1877, 128). $Ba(OH)_2$ (verd.) + HNO_3 (verd.) = $Ba(NO_3)_2$ (verd.) + 27.8 Kal. BERTHELOT (*a. a. O.*; *J. B.* 1877, 133). Bildungswärme: (Ba,N_2,O_6) = 225.74 Kal. THOMSEN (*Ber.* 12, 2062; *J. B.* 1879, 113). — Ueber die Ab-

hängigkeit der Lösungswärme von der Konzentration: v. STACKELBERG (*Z. physik. Chem.* **26**, 533; *J. B.* **1898**, 110).

β) Chemisches Verhalten. — Entwickelt in der Glühhitze O, N und NO_2 (nach RIVIÈRE (*Bull. soc. Mulhouse* **36**, (1866) 438) neben O und N nur Spuren von NO_2), während BaO (nach RAMMELSBERG Ba_3O_4) hinterbleibt. Als Zwischenprod. entsteht $Ba(NO_2)_2$. Im Gemisch mit KNO_3 oder $NaNO_3$ kann $Ba(NO_3)_2$ unzersetzt geschmolzen werden. Gleiche Gew.-T. $NaNO_3$ und $Ba(NO_3)_2$ beginnen bei 322° zu kristallisieren und sind bei 288° vollständig erstarrt. MAUMENÉ (*Compt. rend.* **97**, 45, 1215; *J. B.* **1883**, 120). — Die Zers. durch Hitze zwecks Rückgewinnung von HNO_3 erfolgt am besten durch möglichst schnelles Erhitzen unter Vermeidung des Schmelzens, etwa durch Eintragen kleiner Anteile in ein auf hohe Temperatur erhitztes Gefäß. GOTTLIEB (*Chem. Ztg.* **28**, 356; *C.-B.* **1904**, I, 1393). BASCH (*Chem. Ztg.* **29**, 31; *C.-B.* **1905**, I, 500). — Mit brennbaren Körpern verpufft es nur schwach, beim Aufstreuen auf glühende Kohlen mit gelbweißen (grünen) Lichte. Verändert sich beim Ueberleiten von gasförmigem HCl nicht. J. W. THOMAS (*J. Chem. Soc.* **33**, 367; *Chem. N.* **37**, 246; *J. B.* **1878**, 215). — Beim Ueberleiten von H in der Glühhitze bildet sich $Ba(OH)_2$. KUHLMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 234). — CO reduziert in der Glühhitze unter B. von $BaCO_3$ und BaO. STAMMER (*Pogg.* **82**, 135; *J. B.* **1851**, 307). — Pb reduziert heftig, bildet aber nur Spuren von Nitrit. LANG (*Pogg.* **118**, (1863) 285). Beim Zerreiben mit trockenem K_2SO_4 entsteht eine mehlige M. vom Geschmack des KNO_3. KARSTEN (*Philos. der Chem.*, *Berlin* **1843**, 60). Die wss. Lsg. gibt beim Kochen mit As Arsentrioxyd; sie greift P nicht an. SLATER (*Chem. Gaz.* **1853**, 329; *J. B.* **1853**, 322).

Verhalten gegen und in Wasser und anderen Lösungsmitteln. — 100 T. $Ba(NO_3)_2$ nehmen an gesättigt feuchter Luft bei 14° bis 20° in sieben Tagen 6 T., darauf in 22 Tagen noch 40 T. W. auf, kleine Mengen zerfließen endlich fast ganz. MULDER (*Scheikunde Verhandl.* **1864**, 272). Die Lösung vollzieht sich unter Wärmeabsorption (vgl. oben). 100 T. W. von 0° lösen 5.0 T. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **11**, (1819) 313), 5.2 T. $Ba(NO_3)_2$, MULDER. Ferner lösen 100 T. W. von:

10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
7.0	9.2	11.6	14.2	17.1	20.3	23.6	27.0	30.6	32.2

T. $Ba(NO_3)_2$, nach Versuchen von GAY-LUSSAC, KOPP, KARSTEN und eigenen Verss. von MULDER (*Scheikunde Verhandel.* **1864**, 46) berechnet. Die Löslichkeitskurve ist eine schwach gebogene Linie. Sie entspricht der Formel: $Y_{0^0}^{210^0} = 4.5 + 0.2000\,t$, ÉTARD (*Compt. rend.* **108**, 176; *J. B.* **1889**, 235); der Formel $Y_{0.4^0}^{474^0} = 4.5 + 0.2025\,t$, ÉTARD (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 503; *J. B.* **1894**, 134). — Das Kryohydrat enthält auf 100 T. W. 4.5 T. $Ba(NO_3)_2$ und erstarrt bei —0.7°. DE COPPET (*Z. physik. Chem.* **22**, 239; *J. B.* **1897**, 101). Es enthält 5.30 % $Ba(NO_3)_2$ und erstarrt bei 0.9°; es wird durch Zugabe von $Sr(NO_3)_2$ nicht verändert. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [4] **49**, 1, 206, 266; Ausz. *Chem. N.* **31**, 49; *J. B.* **1875**, 67; *Phil. Mag.* [5] **1**, 49; *J. B.* **1876**, 49). Der Gefrierpunkt wird erniedrigt durch Zusatz von je 1 T. $Ba(NO_3)_2$ auf 100 T. W. bei Lsgg., welche bis zu 2.25 g $Ba(NO_3)_2$ enthalten um 0.178°, bei solchen, die 2.25 bis 4.5 g enthalten um 0.156°. DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] **24**, (1871) 547). Gefrierpunktserniedrigung einer 1 %ig. Lsg., ermittelt aus Verss. in 4.5 %iger Lsg.: 0.145; Dampfspannungsverminderung der gleichen Lsg.: 0.137 × 7.6. RAOULT (*Compt. rend.* **87**, 167; *J. B.* **1878**, 55). — Die gesättigte Lsg., welche auf 100 T. W. 36.18 T. $Ba(NO_3)_2$ enthält, siedet bei 101.1°, GRIFFITH; diejenige, welche 35.2 T. enthält bei 101.65°, GAY-LUSSAC, diejenige mit 34.8 T. $Ba(NO_3)_2$ bei 101.9°, MULDER; die gesättigte Lsg. siedet bei 102.5°, KREMERS (*Pogg.* **95**, 110; **96**, 62; *J. B.* **1855**, 294; **1856**, 274). Versteht man unter p die Konz. in g.-mol. in 1000 g W. und unter i das Verhältnis der mol. Sdp.-Erhöhung zu der für nicht dissoziierte Mol. berechneten, so ist bei:

p	0.0461	0.0868	0.4233	0.8890
i	2.71	2.33	2.12	1.97

SMITS (*Z. physik. Chem.* **39**, 385; *C.-B.* **1902**, I, 516). — Die Lsg. von 1 Mol. $Ba(NO_3)_2$ in 50 Mol. H_2O besitzt bei 19.51° die spez. Wärme 0.9294 und die Mol.-

Wärme 3588. Marignac (*N. Arch. phys. nat.* 55, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, 410; *J. B.* 1876, 69). — Bei einem Gehalt

von % $Ba(NO_3)_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
beträgt D.$^{19.5}$	1.009	1.017	1.025	1.034	1.042	1.050	1.060	1.069	1.078	1.087

Kremers, ber. von Gerlach (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 286). Die bei 20° gesättigte Lsg., welche 8.57 T. $Ba(NO_3)_2$ in 100 T. W. enthält, besitzt D. 1.0679, Karsten; die bei 15° gesättigte besitzt D. 1.064. Michel u. Kraft. — Bei 0° beträgt die Diff. der Aequ. Leitfähigkeit von $\mu_{1024}-\mu_{32}$: 12.7 recipr. Ohm. Wöhler (*Ber.* 38, (1905) 1351). Ueber Leitfähigkeit in fl. NH_3: Franklin u. Kraus (*J. Am. Chem. Soc.* 27, 191; *C.-B.* 1905, I, 1127). — Ueber das Absorptionsspektrum der wss. Lsg.: Hartley (*J. Chem. Soc.* 81, 556; *C.-B.* 1902, I, 1037). — Zähigkeit der wss. Lsg.: Wagner (*Wied. Ann.* 18, 259; *J. B.* 1883, 94). — Unl. in konz. HNO_3; in verd. HNO_3 viel weniger l. als in Wasser. Daher wird die wss. Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ durch HNO_3 gefällt, $BaCO_3$ durch konz. HNO_3 nicht angegriffen und aus wss. Lsg. von $BaCl_2$ durch konz. Salpetersäure $Ba(NO_3)_2$ ausgeschieden; umgekehrt wird jedoch durch konz. HCl aus einer Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ ein Nd. von $BaCl_2$ gefällt; vgl. unter *Analytisches*, S. 13. Mitscherlich (*Pogg.* 18, (1830) 159). Karsten (*Philos. der Chem., Berlin* 1843, 170). Verd. Essigsäure löst weniger leicht als verd. HCl, wss. Lsg. von NH_4Cl löst etwa ebenso reichlich als W., wss. NH_3, NH_4NO_3 und Ammoniumacetat lösen schwieriger als Wasser. Zahlenangaben vgl. Original. Pearson (*Z. Chem.* [2] 5, 662; *J. B.* 1896, 53).

Löslichkeit in NH_4Cl: 100 T. W. lösen bei 18.75°

	1.	2.	3.	4.	5.
T. NH_4Cl:	36.7	38.6	38.06	39.18	—
T. $Ba(NO_3)_2$:	—	8.6	16.73	17.02	8.9

1) und 5) nach Mulder (*Scheikunde Verhandel.* 1864, 213); 2) wenn man NH_4Cl in eine gesättigte Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ einträgt; 3) wenn man umgekehrt verfährt; 4) wenn man W. mit beiden Salzen gleichzeitig sättigt. Karsten (*Philos. der Chem. Berlin* 1843, 97). Die Lsg. 2) enthält auf 1 Mol. $Ba(NO_3)_2$ 20 Mol., die Lsg. 3) und 4) 10 Mol. NH_4Cl. Mulder. — *Löslichkeit in NH_4NO_3*: Eine bei 11° mit NH_4NO_3 gesättigte Lsg. enthält auf 100 T. H_2O 143 T. NH_4NO_3; eine bei 9° mit $Ba(NO_3)_2$ gesättigte Lsg. enthält 6.8 T. $Ba(NO_3)_2$, eine mit beiden Salzen gesättigte Lsg. enthält 101.3 T. NH_4NO_3 und 6.2 T. $Ba(NO_3)_2$. Mulder (*Scheikunde Verhandel.* 1864, 171). — *Löslichkeit in KCl*: Beide Salze lösen sich in der gesättigten Lsg. der anderen ohne Abscheidung des bereits vorhandenen. Karsten (*Philos. der Chem. Berlin* 1843, 99) — *Lsg. in $KClO_3$*: Durch Auflösen von $KClO_3$ in einer Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ verliert das letztere seine Fällbarkeit durch gewisse, sonst fällende Salze. Margueritte (*Compt. rend.* 38, 304; *J. B.* 1854, 281). — *Löslichkeit in NaCl*: Jedes der beiden Salze löst sich in der gesättigten Lsg. des anderen, ohne Abscheidung. Karsten (*a. a. O.*, S. 98). — *Löslichkeit in $NaNO_3$*: Festes $Ba(NO_3)_2$ löst sich in der gesättigten Lsg. von $NaNO_3$ ohne Abscheidung; im umgekehrten Falle tritt Abscheidung von $Ba(NO_3)_2$ ein. Karsten (*a. a. O.*, S. 89). Bei 18.75° enthält die mit beiden Salzen gesättigte Lsg. 88.14 T. $NaNO_3$ und 3.77 T. $Ba(NO_3)_2$ auf 100 T. H_2O, Karsten, bei 20.2° enthält sie 88.6 T. $NaNO_3$ und 9.2 T. $Ba(NO_3)_2$. Kopp (*Ann.* 34, (1840) 203). — KOH und NaOH werden von der wss. Lsg. des $Ba(NO_3)_2$ reichlich gelöst, ohne daß eine Fällung eintritt. Karsten.

Löslich in fl. NH_3. Franklin u. Kraus. Löslich in wasserfreiem NH_2OH. In 100 T. wasserfreiem Hydroxylamin lösen sich 11.4 T. $Ba(NO_3)_2$; diese Lsg. kann mit einer solchen von K_2SO_4 in NH_2OH vermischt werden, ohne daß ein Nd. von $BaSO_4$ auftritt. Lobry de Bryin (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 11, 18; *J. B.* 1892, 582). — Unl. in absol. A., die Löslichkeit in verd. A. wird durch eine mit der Temp. steigende Gerade dargestellt. Gérardin (*Ann. Chim. Phys.* [4] 5, (1866) 145). — Löslich in Aceton. Eidmann (*Dissert. Giessen* 1899; *C.-B.* 1899, II, 1014); in einem W.-Acetongemisch veranlaßt die Auflösung von $Ba(NO_3)_2$ keine Schichtenbildung. Snell (*J. Phys. Chem.* 2, 457; *C.-B.* 1899, I, 404).

Berzelius fand im $Ba(NO_3)_2$ 58.4 % BaO; ber. 58.63 %.

b) *Wasserhaltiges.* — Hirzel (*Z. Pharm.* 1854, 49; *J. B.* 1854, 324) erhielt ein einziges Mal bei 0 bis 12° farblose Würfel von $Ba(NO_3)_2$, welche 2 Mol. W. enthielten. — In kristallwasserhaltiger Form (mit 4 Mol. H_2O) konnte $Ba(NO_3)_2$ nur in isomorpher Mischung mit $Sr(NO_3)_2$ erhalten werden, wenn eine mit beiden Salzen gesättigte Lsg. nach

Einwerfen eines Kristalls von $Sr(NO_3)_2,4H_2O$ über H_2SO_4 nur wenig über 0° verdunstet wurde; bei höherer Temp. scheidet sich wasserfreies $Ba(NO_3)_2$ neben $Sr(NO_3)_2,4H_2O$ ab. Berry (*Chem. N.* **44**, 190; *J. B.* **1881**, 206).

Baryum und Schwefel.

Uebersicht: A. Baryummonosulfid, BaS, S. 33. — B. $Ba_4S_7,25H_2O$, S. 36. — C. Baryumtrisulfid, BaS_3, S. 36. — D. Baryumtetrasulfid, BaS_4, S. 37. — E. Baryumpentasulfid, BaS_5, S. 38. — F. Baryumhydrosulfid, $Ba(SH)_2,4H_2O$, S. 38. — G. Baryumoxysulfide (?), S. 38. — H. Baryumsulfit, $BaSO_3$, S. 39. — J. Baryumsulfat. a) Normales, $BaSO_4$, α) Kristalloides, S. 39. — β) Kolloides, S. 46. — b) Saures, $BaH_2(SO_4)_2$, S. 46. — K. Baryumpyrosulfat, BaS_2O_7, S. 47. — L. Baryumsalz von S_2O_7, S. 47. — M Baryumpersulfat, $Ba(SO_4)_2$, S. 47. — N. Baryumthiosulfat, BaS_2O_3, S. 48. — O. Baryumdithionat, BaS_2O_6, S. 49. — P. Baryumtrithionat, BaS_3O_6, S. 50. — Q. Baryumtetrathionat, BaS_4O_6, S. 50. — R. Baryumtetrapentathionat, BaS_4O_6,BaS_5O_6, S. 51. — S. Baryumpentathionat, BaS_5O_6, S. 51. — T. BaS_6O_9, S. 52. — U. Baryumsalze der Schwefelstickstoffsäuren. Uebersicht im Text, S. 52.

A. *Baryummonosulfid.* BaS. a) *Wasserfrei.* α) *Darstellung.* — Vgl. über die Darstellung dieses für die Verarbeitung der natürlichen Baryummineralien wichtigen Produkte S. 3. — *Spezielle Darstellungsmethoden:* 1. Man leitet über erhitztes BaO so lange H_2S, als sich noch W. bildet. Berzelius (*Lehrb.* 5. Aufl. **2**, 136). — Die B. aus $Ba(OH)_2,H_2O$ und H_2S vollzieht sich quantitativ; zur Einleitung der Rk. ist Ggw. von einer Spur W. notwendig. Veley (*J. Chem. Soc.* **48**, (1886) 370). Nach Schumann (*Ann.* **187**, 286; *J. B* **1877**, 205) entsteht hierbei ein Gemisch von 3 T. BaS und 2 T. BaO. — 2. Beim Glühen von $BaSO_4$ mit S entsteht BaS und SO_2. Violi (*Ber.* **10**, 293; *J. B.* **1877**, 210). — 3. Leitet man CS_2 über glühendes BaO, so reagiert dieses unter Erglühen nach: $3BaO + CS_2 = 2BaS + BaCO_3$; bei starker Hitze verläuft die Rk. noch weiter nach: $BaCO_3 + 2CS_2 = BaS + 3CO + 3S$. Berzelius. CS_2 allein wirkt bei heller Rotglut kaum auf $BaCO_3$ ein, reagiert aber leicht, wenn man ihn mittels eines Stromes von H, CO_2 oder H_2S (in letzterem Falle wird S abgeschieden und ein schwefelhaltiges Gas erzeugt) darüberleitet. Bei Anwendung von gepulvertem Witherit ist die glühende M. anfangs bräunlichrot, infolge eines Gehaltes an Polysulfid; entfernt man dieses durch Glühen im CS_2-freien CO_2-Strom, so setzt sich die B. von S-Dämpfen auch nach der Entfärbung noch fort, da das entstandene BaS durch CO_2 wieder in $BaCO_3$ umgewandelt wird. Daher erhitzt man bei gesteigerter Temp. in einem CS_2-CO_2-Strome, bis die M. farblos geworden ist, erhitzt dann nur noch einen Augenblick im CO_2-Strome und läßt in diesem oder im H-Strome erkalten. Auf diese Weise kann man innerhalb zwei Stunden in quantitativer Ausbeute 200 g eines BaS darstellen, welches mit nur einem % $BaCO_3$ verunreinigt ist. Schöne (*Pogg.* **112**, 193; *J. B.* **1861**, 122). — 4. Durch Reduktion von $BaSO_4$ mit Hilfe von Kohle oder durch heftiges Weißglühen in einem Kohletiegel, gleichfalls in fast quantitativer Ausbeute. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* **22**, (1823) 231). Bei diesem Verfahren entsteht CO_2, nicht aber CO, wie früher angenommen wurde. Rivière (*Bull. soc. Mulhouse* **36**, (1866) 448), Scheurer-Kestner (*Bull. soc. Mulhouse* **36**, (1866) 448). Die Hauptmenge des $BaSO_4$ wird hierbei zu BaS reduziert, ein kleinerer Teil geht in Polysulfid und in BaO über; aus diesem Grunde ist die wss. Lsg des Glühproduktes blaßgelb, sowohl nach starkem, als auch nach schwachem Glühen und scheidet auf Zusatz von Säure etwas S ab. H. Rose (*Pogg.* **55**, (1842) 537). Diese B. von Polysulfid wird nach Lenoir (*Wagners Jahresber.* **1867**, 256), durch Reduktion mit Asphaltpech (vgl. S. 3) vermieden, da hierbei der überschüssige S als CS_2 entweicht. — Beim Filtrieren der mit sd. W. bereiteten Lsg. bleiben unzersetzter Schwerspat, Kohle, FeS und andere Beimengungen zurück. Wurde Kohle im Ueberschuß angewandt, so hält dieselbe hartnäckig BaO zurück und verursacht hierdurch Verluste. Rosenstiehl (*Bull. soc. Mulhouse* **40**, (1870) 129). — 5. In kristallisierter Form durch Erhitzen von $BaSO_4$, welches mit der berechneten Menge Kohle und etwas Terpentinöl zu einer knetbaren M. angerieben ist, in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen während 4 bis 5 Minuten mittels 50 Volt und 900 Amp., bei Anw. von 400 bis 500 g der Masse. Längeres Erhitzen würde B. von Carbid zur Folge haben. Auch durch

Erhitzen des amorphen BaS im elektrischen Ofen bis zum Schmelzen und Erstarrenlassen erhält man kristallisiertes BaS. MOURLOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 518).

β) *Eigenschaften.* — Bildungswärme (Ba,S,Aq) = 107.13 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, 1; *J. B.* **1878**, 99). BaO (wasserfrei) + H_2S (gasförm.) = BaS (wasserfrei) + H_2O (gasförm.) + 22.10 Kal.; BaS (wasserfrei) + 2HCl (gelöst) = $BaCl_2$ (gelöst) + H_2S (gelöst) + 27.20 Kal.; BaS + O (gasförm.) = BaO + S (fest bzw. gasförm.) + 31.50 bzw. 28.90 Kal.; BaS + O_4 (gasförm.) = $BaSO_4$ + 236.50 Kal. Lösungswärme für BaS = 5.00 Kal. SABATIER (*Compt. rend.* **88**, 651; **89**, 44; *C.-B.* **1879**, 411; *J. B.* **1879**, 109). — Das amorphe BaS bildet ein weißes Pulver, VELEY; nach 3) dargestellt besitzt es einen Stich ins rötliche, nach 4) ist es an einigen Stellen grau, lose zusammenhängend, kristallinisch körnig. Das nach 5) erhaltene, kristallisierte bildet eine glänzende M. von kristallinischem Bruch; in den häufig vorkommenden Hohlräumen finden sich reguläre Würfel; in dünner Schicht farblos, in dickerer, infolge von beigemengtem Fe oder C gefärbt. D. 4.30. MOURLOT. — Das amorphe BaS wird an der Luft infolge von Oxydation anfangs hellgelb, dann orangefarben. VELEY. Beim Rösten bleibt es fast unverändert. Beim Erhitzen mit $KClO_3$ verpufft es unvollständig, mit KNO_3 vollständig. Beim Schmelzen gleicher Mol. BaS und Na_2CO_3 entsteht eine hellbraune, undurchsichtige Schmelze von körnigem Bruch, welche mit W. in $BaCO_3$ mit löslichem Na_2S zerfällt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **38**, (1828) 246). — W. zerlegt nach: $2BaS + 2H_2O = Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2$, welche aus der wss. Lsg. teils allein, teils in Mischungen oder Verbb. miteinander kristallisieren; vgl. Baryumoxysulfide. H. ROSE (*Pogg.* **55**, (1842) 415). Ueber die Zers. durch W. vgl. auch BÉCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* [4] **16**, (1869) 256), sowie besonders unter G). Leitet man W.-Dampf über glühendes BaS, so bildet sich H und $BaSO_4$. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 386), LAUTH (*Bull. soc. chim.* **5**, 249; *Wagners Jahresber.* **1863**, 336), LENOIR (*Wagners Jahresber.* **1863**, 336). — CO_2 zersetzt unter B. von $BaCO_3$; ist das CO_2 trocken, so sublimiert hierbei Schwefel, SCHÖNE, ist es jedoch feucht, so entsteht in mäßiger Hitze H_2S, LENOIR, desgl. beim Liegen an feuchter, CO_2-haltiger Luft oder beim Durchleiten von CO_2 durch die wss. Lsg., wobei intermediär $Ba(SH)_2$ entsteht. Vgl. auch $BaCO_3$. — Zers. durch PCl_3 und PCl_5 vgl. bei diesen. — Wss. Säuren, sogar HNO_3 oder Königswasser entwickeln H_2S. BERTHIER. Beim Betropfen mit konz. HNO_3 kann die Rk. so heftig werden, daß Erglühen eintritt. VELEY.

Für das nach 5) dargestellte, kristallinische BaS macht MOURLOT die folgenden Angaben: H ist selbst bei hoher Temp. ohne Einw. — Fl reagiert in der Kälte unter B. von $BaFl_2$ und Schwefelfluorid. Cl reagiert entsprechend, jedoch erst bei gelindem Erhitzen, Br und J reagieren noch schwieriger. — W., auch luftfreies, zersetzt in der Kälte unter B. von $Ba(OH)_2$; bei gelindem Erwärmen entweicht H_2S. W.-Dampf wirkt auf schwach erwärmtes BaS in gleicher Weise. — Konz. HNO_3 gibt in der Kälte nitrose Dämpfe und einen reichlichen Nd. von Schwefel. Rauchende H_2SO_4 zers. gleichfalls unter Abscheidung von S, nach dem Verdünnen mit W. natürlich unter B. von H_2S. Gasförmige Halogenwasserstoffsäuren zersetzen bereits in der Kälte unter geringer Erhöhung der Temp. — Phosphor- und Arsenchloride zersetzen vollständig unter B. der entsprechenden Sulfide. — CrO_2Cl_2 reagiert bei gelindem Erwärmen sehr heftig. Oxydationsmittel, wie $KClO_3$, PbO_2, P_2O_5 reagieren unter Erglühen bei gelindem Erwärmen. — Kohlenstoff liefert im elektrischen Ofen Karbid. MOURLOT.

Elektrolysiert man die verd. Lsg. bei 60° bis 65°, so entstehen S, $BaSO_3$, $BaSO_4$ und BaS_2O_3, in konz. Lsg. scheidet sich S, $Ba(OH)_2$ und H ab. Sekundär entstehen Polysulfide durch Auflösung des S, welche dann unter B. von H_2S reduziert werden, der das ursprüngliche Sulfid wieder zurückbildet. Für die Rkk. gilt das Schema: $Ba(OH)(SH) + H_2O \rightleftarrows Ba(OH)_2 + H_2 + S$. Das abgeschiedene $Ba(OH)_2$ ist ohne Einw. auf die Polysulfide. BROCHET u. RANSON (*Compt. rend.* **136**, 1195; *C.-B.* **1903**, II, 14; *Bull. soc. chim.* [3] **29**, 568). Elektrolysiert man mit Diaphragma, so kristallisiert die Hauptmenge des $Ba(OH)_2$ auffälligerweise im Anodenraum aus, während sonst die Reaktionsvorgänge die gleichen sind. Zugabe von $BaCl_2$ oder NaCl ist ohne Einfluß auf die Ausbeute, die ca. 85% beträgt; die kathodische Fl. kann durch $BaCl_2$- oder $Ba(OH)_2$-Lsg. anstatt durch BaS gebildet werden. BROCHET u. RANSON (*Compt. rend.* **136**, 1258; *Bull. soc. chim.* [3] 29, 568; *C.-B.* **1903**, II, 14).

Glüht man gepulvertes, eisenfreies $BaSO_4$ im H-Strome oder mit einer geringen Menge von C-haltigen Substanzen, so erhält man den sog. bologneser Leuchtstein; über Darst. desselben vgl. FORSTER (*Pogg.* **133**, 241; *J. B.* **1868**, 197). Ein guter Leuchtstein läßt sich durch Glühen von BaS_2O_8 erhalten. VANINO u. GANS (*J. prakt. Chem.* [2] **71**, 196; *C.-B.* **1905**, I, 915). Vgl. hierzu besonders bei CaS und ZnS. — Ein orangerot phosphoreszierendes Baryumkupfersulfid verliert beim Glühen diese Farbe und nimmt grünliche Phosphorescenz an; die ursprüngliche Farbe wird durch Erhitzen auf die Darst.-Temp. und schnelles Abkühlen wieder hergestellt. WAENTIG (*Z. physik. Chem.* **44**, 499; *C.-B* **1903**, II, 543). — Ueber die Einw. verschiedener Lichtarten auf die Phosphorescenz des Baryumwismutsulfids: DAHMS (*Ann. Phys.* [4] **13**, 425; *C.-B.* **1904**, I, 1054). — Ueber die Wirkung von Zusätzen auf die Phosphorescenz: LENARD u. KLATT (*Ann. Phys.* [4] **15**, 225, 663; *C.-B.* **1904**, II, 1531; **1905**, I, 333). — Vergleich der Phosphorescenz des BaS mit derjenigen der Sidotblende: JORISSEN u. RINGER (*Ber.* **37**, (1904) 3983). — Ueber die Kathodoluminiscenz des BaS: WIEDEMANN u. SCHMIDT (*Wied. Ann.* **54**, 604; *Z. physik. Chem.* 18, 529; *J. B.* **1895**, 275). Fluoresciert in Röntgen- und Becquerelstrahlen. BARY (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894).

	Berechnet von MOURLOT.	MOURLOT.		VELEY.
Ba	81.09	81.20	81.29	81.05
S	18.91	18.65	18.30	18.76
BaS	100.00	99.85	99.59	99.81

b) *Mit* 1 *Mol.* H_2O (*vielleicht* Ba(OH)(SH)). — Man fügt zu einer methylalkoholischen Lsg. von $Ba(OH)_2$ eine Lsg. von überschüssigem KSH in Aethylalkohol. Der gelatinöse Nd. wird beim Auswaschen feinkörnig. — Benutzt man statt der äthylalkoholischen Lsg. von KSH eine methylalkoholische, so erhält man keinen Nd., wie sich auch der bereits entstandene Körper beim Behandeln mit CH_3OH wieder zu einer im reflektierten Lichte trüben, im durchfallenden klaren Lsg. auflöst, vgl. gelatinöses $BaCO_3$. Die Lsg. gibt mit H_2SO_4 kolloides $BaSO_4$ (vgl. S. 46). NEUBERG u. NEIMANN (*Biochem. Z.* **1**, (1906) 174).

	Berechnet.	NEUBERG u. NEIMANN. Gefunden.
Ba	73.26	74.33
H	1.07	1.08
S	17.11	16.84

c) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Aus der wss. Lsg. von BaS, ROSE, von BaS_3 neben anderen Schwefelverbindungen; ferner durch Kochen der Lsg. von 5 T. BaS mit 1 T. S und Verdunsten im Vakuum. Die weißen Blätter werden abgespritzt und durch Abpressen möglichst von der gelbroten Mutterlauge befreit. SCHÖNE (*Pogg.* **112**, 193; *J. B.* **1861**, 122). — Farblose, durchsichtige, durch anhaftende Mutterlauge zuweilen noch gelb gefärbte, sehr dünne. sechsseitige Täfelchen; wahrscheinlich hexagonal. Die Tafeln erscheinen durch Modifikation der Säulenkanten kreisrund; vollkommene Spaltbarkeit nach der perlglänzenden Endfläche, undeutlich nach den fettglänzenden Prismenflächen. SCHÖNE.

Weißes Pulver, welches sich selbst bei Luftabschluß gelb färbt. H. ROSE. — Verliert das Kristallwasser sowie einen Teil des H_2S zwischen 100° und 350°, bei höherer Temp. entweichen noch H_2S und S, schließlich hinterbleibt ein Rückstand von BaS, $BaSO_4$ und wenig $BaSO_3$. — Beim Behandeln mit wenig W. löst sich $Ba(SH)_2$, während $Ba(OH)_2$ zurückbleibt, ROSE; beim Kochen mit größeren Mengen W. tritt allmählich vollständige Lsg. ein und man erhält eine klare Fl., welche mit Säuren H_2S entwickelt ohne daß sich S abscheidet. Sd. A. entwickelt etwas H_2S, ohne die Verb. zu lösen. SCHÖNE.

			SCHÖNE.	
Ba	137.12	49.48	49.02	47.32
S	32	11.56	11.58	12.10
$6H_2O$	108	38.96	39.40	38.47
$BaS,6H_2O$	277.12	100.00	100.00	97.89

ROSE's Analysen vgl. oben.

d) *Wässrige Lösung.* — Dieselbe gibt mit den Hydroxyden verschiedener Metalle einerseits $Ba(OH)_2$, andererseits Metallsulfid, welches jedoch meist mit unl. gewordenem BaS verunreinigt ist. Bei Anwendung von $Ca(OH)_2$ betrug die Menge des mit dem CaS ausfallenden BaS 17.1% des angewandten; bei Anwendung von $Mn(OH)_2$ betrug sie 25.8%, bei Anwendung von $Fe(OH)_3$ 70.8% und von $Fe(OH)_2$ 24 bis 32% vom angewandten BaS; auch die Lsgg. enthielten nur einen Teil des Ba als $Ba(OH)_2$, einen anderen, zuweilen sogar die Hauptmenge, als BaS in unveränderter Form, sogar bei Anwendung eines Ueberschusses der Metalloxyde. $Zn(OH)_2$ und ZnS nehmen kein BaS auf. ROSENSTIEHL (*Bull. soc. Mulhouse* **40**, (1870) 129). Auf Fe_2O_3 und MnO_2 wirkt die wss. Lsg. von BaS beim Kochen nicht ein und gibt erst beim Eindampfen mit MnO_2 geringe Mengen von BaS_2O_3. MOHR (*Arch. Pharm.* [2] **76**, (1853) 21).

B. $Ba_4S_7,25H_2O$, *vielleicht* $3(BaS,6H_2O),(BaS_4,H_2O),6H_2O$. — Kristallisiert aus der wss. Lsg. des BaS_3, nachdem anfangs $BaS,6H_2O$ ausgefallen ist; später kristallisiert dann BaS_4. — Schöne, orangegelbe, im durchfallenden Lichte gelbe, im auffallenden hellrote Kristalle, des monoklinen Systems; bis 25 mm lang, jedoch nur selten gut ausgebildet. Ueberzieht sich beim Liegen an der Luft schnell mit einer gelblichweißen Rinde von BaS_2O_3; geht auch bei Luftabschluß, vielleicht unter Mitwirkung des Kristallwassers, in BaS_2O_3 über. Ein Teil des Kristallwassers entweicht bereits bei gewöhnlicher Temp., ein anderer bei 100°, bei noch höherer Temp. bilden sich BaS_2O_3 oder dessen Zersetzungsprodukte und H_2S. — Die wss. Lsg. ist gelb bis orange, sie trübt sich an der Luft unter Ausscheidung von BaS_2O_3; sie entwickelt mit Säuren H_2S, nicht aber bei Zusatz von $MnSO_4$, und scheidet dabei S aus. SCHÖNE (*Pogg.* **112**, (1861) 215).

			SCHÖNE.	
Ba	548.48	44.87	43.87	45.15
S	224	18.32	17.65	18.13
H_2O	450	36.81	36.12	35.83
$Ba_4S_7,25H_2O$	1222.48	100.00	97.64	99.11

C. *Baryumtrisulfid.* BaS_3. — 1. Glüht man 8 T. BaO mit 6 T. S, so verflüchtigen sich 1.78 T. S; es hinterbleibt eine Baryumschwefelleber, welche beim Behandeln mit W. einen Rückstand von 2.8 T. $BaSO_4$ läßt, während BaS_3 in Lsg. geht: $4BaO + 10S = 3BaS_3 + BaSO_4$. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* **6**, (1817) 10). — 2. Man schmilzt ein inniges Gemenge von 2 T. BaS und 1 T. S zusammen und destilliert den überschüssigen S bei einer 360° nicht übersteigenden Temp. ab. SCHÖNE (*Pogg.* **112**, 200; *J. B.* **1861**, 122). — Gelblich grüne, zusammengesinterte M., als Pulver gelb. Schmilzt bei 400° zu einer schwarzen Fl. und verliert dabei Schwefel. Die Gesamtmenge des überschüssigen S entweicht erst bei heftiger Rotglut. — An feuchter Luft riecht es nach H_2S. SCHÖNE. Beim Ueberleiten

von W.-Dampf in der Glühhitze entsteht H_2S. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **40**, (1829) 304). — Löst sich erst bei wiederholtem Kochen mit viel W. zu einer alkalischen, in der Hitze dunkelroten, in der Kälte gelblichroten Fl., welche mit $MnSO_4$ keinen H_2S entwickelt. Diese Fl. verändert sich an der Luft schnell unter Abscheidung von $BaCO_3$ und BaS_2O_3; beim Verdampfen im Vakuum hinterläßt sie weiße oder schwach gelbliche Tafeln von $BaS,6H_2O$, rote, zu Warzen vereinigte Nadeln von BaS_4,H_2O und hellorangerote Prismen von $Ba_4S_7,25H_2O$. SCHÖNE.

D. *Baryumtetrasulfid.* BaS_4. *Mit* 1 *bis* 2 *Mol.* H_2O. — 1. Man verreibt 7 T. BaS mit 4 T. S und mit W., wobei starke Erwärmung eintritt, kocht anhaltend und läßt das Filtrat bei Luftabschluß kristallisieren. Bei Anwendung gleicher Gewichtsmengen BaS und S erhält man BaS_4 in roten Kristallgruppen, welche S eingelagert enthalten; diesen kann man durch Abkratzen und Umkristallisieren entfernen. — 2. Kristallisiert aus der wss. Lsg. von BaS_3, nachdem zuerst A), dann B) ausgefallen ist, als letztes Prod. in roten, halbkugeligen Kristallgruppen, die häufig mit Nadeln von BaS_2O_3 verwachsen und mit anderen Baryumsulfiden untermengt sind. Durch Auslesen zu trennen, dann in luftfreiem W. zu lösen und im Vakuum zu verdunsten. SCHÖNE (*Pogg.* **117**, (1862) 224). — 3. Sättigt man eine w. Lsg. von $Ba(SH)_2$ mit S, so erhält man unter Entw. von H_2S eine rote Lsg.; bei weiterer Zugabe von S erhält man rötlich gelbe Kristalle, welche nicht einheitlich sind, während aus der abgegossenen Lsg. bei langsamem Abkühlen BaS_4 mit weniger als 2 Mol. H_2O kristallisiert. VELEY (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 378).

Lange, rhombische Säulen. Stark dichroitisch; meist zu konzentrischen Gruppen zusammengewachsen, welche in frischem Zustande Walderdbeeren gleichen. In frischem Zustande krebsrot, nach längerem Aufbewahren heller, zuletzt orangegelb. Im durchscheinenden Lichte gelb, im auffallenden rot; als Pulver gelb. — $D.^{20}$ 2.988. SCHÖNE (*Pogg.* **117**, (1862) 59). Reagiert alkalisch. — Oxydiert sich an der Luft langsamer als die übrigen Sulfide des Ba. Verliert bei Luftabschluß bei 105° S, während die Kristalle dunkler werden, aber ihren Glanz und ihre Form behalten; bei 200° entweicht auch H_2O und H_2S, die Kristalle werden matt und braunrot; bei 300° bildet der Rückstand Pseudomorphosen nach BaS_4, besteht aber aus einem Gemenge von BaS_3 und $BaSO_4$, entstanden nach: $8BaS_4,H_2O = BaSO_4 + 7BaS_3 + 4H_2O + 4H_2S + 6S$; bei noch höherer Temp. verliert dann das BaS_3 noch 2 At. Schwefel. — Löst sich bei 15° in 2.42 T. H_2O zu einer roten, in verd. Zustande orangefarbenen, bei Siedehitze zu einer dunkelbraunen Fl., aus welcher es unverändert kristallisiert. Die Lsg. riecht an der Luft nach H_2S und trübt sich unter Ausscheidung von $BaCO_3$ und BaS_2O_3. SCHÖNE (*Pogg.* **112**, (1861) 224). Durch H_2S wird die Lsg. weder in der Kälte noch in der Hitze verändert. VELEY. Sie löst S, vgl. unten, entwickelt H_2S mit HCl, aber nicht mit $MnSO_4$ und scheidet dabei S ab. — Unl. in CS_2 und A.; aus der wss. Lsg. wird es durch A. als schön orangegelbes Kristallpulver (jedoch gemeinschaftlich mit nicht näher untersuchten, weißen Flocken und einem weißen Kristallpulver) gefällt, wobei der A., anscheinend infolge eines Gehaltes an BaS_5, orange gefärbt bleibt. SCHÖNE.

		SCHÖNE. 1a)	1b)	2)
Ba	48.43	47.76	48.86	47.54
4S	45.21	46.01	46.77	45.77
H_2O	6.36	7.16	7.06	6.69
BaS_4,H_2O	100.00	100.93	102.69	100.00

		VELEY.
Ba	46.12	46.67
S	43.27	43.19
H_2O	10.61	10.24
$4BaS_4,7H_2O$	100.00	100.00

1a) aus Wasser kristallisiert, 1b) durch Alkohol gefällt.

E. *Baryumpentasulfid.* BaS_5. — Sowohl beim Kochen der wss. Lsg. von BaS (oder $Ba(SH)_2$, welches dabei H_2S entwickelt, H. Rose), sowie von Barytwasser mit S wird eine gelbe, bittere, alkal. ätzende Fl. erhalten, welche bei Anwendung von $Ba(OH)_2$-Lsg. auch BaS_2O_3 enthält. Sie hinterläßt bei Verdunsten im Vakuum eine blaßgelbe, amorphe M., die sich an der Luft unter Abscheidung von S und B. von BaS_2O_3 zersetzt. Berzelius (Lehrb. 5, Aufl. 2; *Pogg* 6, (1826) 44). Die durch Kochen von BaS mit überschüssigem S erhaltene Fl. enthält auf 1 At Ba 5.28 At. Schwefel. Sie trübt sich beim Erkalten infolge Ausscheidung von Schwefelkristallen, nach deren Entfernung sie auf 1 At. Ba noch 5 At. S enthält. Beim Verdunsten dieser Lsg. kristallisieren BaS_4 und Schwefel. Schöne.

F. *Baryumhydrosulfid.* $Ba(SH)_2,4H_2O$. — 1. Man sättigt eine wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ oder mit w. W. angerührtes BaS mit H_2S, engt die Lsg. bei Luftabschluß ein, kühlt ab, wobei Kristalle von $Ba(OH)_2,8H_2O$ und gelbe Säulen (von $BaS,6H_2O$?) anschießen, und verdunstet die Mutterlauge im Vakuum, wobei $Ba(SH)_2,4H_2O$ in weißen, undurchsichtigen Säulen kristallisiert. Oder man mischt die Lsg. mit A., beseitigt den aus S und BaS_2O_3 bestehenden Nd. und kühlt auf —10° ab, wobei wasserhelle, vierseitige Säulen erhalten werden. Rose. — 2. Man leitet in eine bei 100° mit $Ba(OH)_2$ gesättigte Lsg. sauerstofffreien H_2S, wobei beträchtliche Entw. von Wärme stattfindet; um eine gesättigte Lsg. von $Ba(SH)_2$ zu erhalten, fügt man nachträglich noch $Ba(OH)_2,H_2O$ oder $Ba(OH)_2$ hinzu und hält die Temp. auf 60 bis 70°, während man fortwährend H_2S einleitet; das Verfahren ist erst nach Verlauf mehrerer Tage beendigt. Alsdann kühlt man ab, wobei sich Kristalle ausscheiden, die jedoch noch nicht völlig rein sind; durch Erwärmen auf 40° bringt man sie teilweise wieder in Lsg., dekantiert die überstehende Fl. in ein mit H_2S gefülltes, verschließbares Gefäß und kühlt in einer Kältemischung ab. Die sich ausscheidenden nadelförmigen Kristalle wachsen beim Verweilen in der Mutterlauge noch einige Tage lang weiter. Veley (*J. Chem. Soc.* 49, (1886) 375). — 3. Kristallisiert aus der wss. Lsg. von BaS als letztes Prod. H. Rose. — Bildungswärme (Ba,S_2,H_2,Aq): 124.16 Kal. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, 1; *J. B.* **1878**, 99). — Die Kristalle verwittern an der Luft, wobei BaS_2O_3 und $BaSO_3$ entsteht; sie verlieren beim Erhitzen in einer Retorte ohne zu schmelzen ihr Kristallwasser, werden weiß, entwickeln bei beginnender Rotglut H_2S nnd hinterlassen Baryumsulfid. Berzelius (*Pogg.* **6**, (1826) 441). Die nicht entwässerte Verb. beginnt bereits bei 50° geringe Mengen von H_2S abzugeben, bei 60° werden dieselben beträchtlich; wurde die Verb. jedoch entwässert, so zeigt sie eine bemerkenswerte Beständigkeit; noch bei 260° bis 265° ist die Abgabe von H_2S nicht beendet, erst bei Rotglut erfolgt völliger Uebergang in BaS. Veley. Die gesättigte Lsg. löst in der Hitze S unter Entw. von H_2S und B. von Polysulfiden. Veley. Sie entwickelt beim Kochen H_2S. Rose. Sie fällt $MnSO_4$ unter Entw. von H_2S. — Unl. in Alkohol. Berzelius.

G. *Baryumoxysulfide?* — Vgl. auch A., b). Behandelt man das aus $BaSO_4$ durch Weißglühen mit überschüssiger Kohle erhaltene BaS neunmal nacheinander mit einer zur Lsg. unzureichenden Menge k. W., indem man dieses jedesmal 24 Stunden in einem geschlossenen Gefäß einwirken läßt, so sind die beiden ersten Lsgg. blaßgelb und enthalten $Ba(SH)_2$ und etwas Polysulfid, da sie mit $MnSO_4$ viel H_2S entwickeln und mit HCl auch Schwefel abscheiden. Die dritte Lsg. enthält BaS und wenig $Ba(SH)_2$, die vierte BaS und etwas $Ba(OH)_2$; letzteres waltet in der fünften bis siebenten Lsg. immer mehr vor und ist in der achten und neunten Lsg. allein vorhanden. — Die Lsg. von BaS in nicht zu viel sd. W. setzt bei einjährigem Stehen im geschlossenen Gefäß zuerst Kristalle von $Ba(OH)_2,8H_2O$ ab, darauf schuppige Kristalle von a), welche aus einem Gemisch von $Ba(OH)_2.8H_2O$ und $BaS,6H_2O$ bestehen, hierauf große, wasserhelle, sechsseitige Tafeln von b), welche reicher an $BaS,6H_2O$ sind. Wird die Mutterlauge bei Luftabschluß eingedampft, wobei sie andauernd H_2S entwickelt, so setzt sie beim Abkühlen wasserhaltiges BaS mit verschiedenen Mengen von $Ba(OH)_2$ als weißes Pulver — a), b), c) — ab, während $Ba(SH)_2$ in Lsg. bleibt. H. Rose.

	a)	b)	c)	d)	e)
BaS	22.79	44.14	51.99	53.72	56.99
BaO	26.36	12 64	7.02	4.46	0.92
H_2S	50.85	43 22	40.99	41.82	42.09

a) entspricht etwa der Zus. $3BaS,4BaO,58H_2O$ oder $3(BaS, 6H_2O), 4Ba(OH)_2, 9H_2O$; ber. 23.46% BaS, 28,31% BaO, 48.23% H_2O. — b) etwa $3(BaS.6H_2O), Ba(OH)_2, 9H_2O$; ber. 43.58%, 13.15%, 42.37% c) bis e) sind der Hauptsache nach $BaS,6H_2O$; ber. 61.04%, 38.96% — Vielleicht doch als Oxysulfide zu betrachten; vgl. beim Ca.

H. *Baryumsulfit.* $BaSO_3$. — Man leitet SO_2 in eine wss. Suspension von $BaCO_3$ oder man fällt eine wss. Lsg. von $BaCl_2$, FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* **24**, (1827) 301), in normaler Konzentration, SEUBERT u. ELTEN (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 60) oder von $Ba(NO_3)_2$, MUSPRATT (*Ann.* **50**, (1844) 273), mittels Na_2SO_3. FORSTER (*Pogg.* **133**, 239; *J. B.* **1868**, 197) verwendet Lsgg. von 30.6 g krist. Na_2SO_3 und 24.4 g krist. $BaCl_2$ in je 150 ccm h. Wasser. — Der Nd. besteht aus feinen, geschmacklosen Nadeln, welche sich in wss. SO_2 schwierig, MUSPRATT, leicht, RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 232), auflösen und aus dieser Lsg. in harten, durchsichtigen Tetraedern, FOURCROY u. VAUQUELIN, in luftbeständigen Nadeln oder sechsseitigen Prismen kristallisieren. MUSPRATT. Die Lsg. in wss. SO_2 zersetzt sich beim Erhitzen unter Luftabschluß, indem sich H_2SO_4 und eine Polythionsäure bildet. ST.-PIERRE (*Compt. rend.* **74**, 52; *J. B.* **1872**. 178). — Die Kristalle verknistern beim Erwärmen, geben etwas W., SO_2 und S ab. MUSPRATT. Glüht man sie bei Luftabschluß, so hinterlassen sie ein nach dem Belichten phosphoreszierendes Gemenge von BaS und $BaSO_4$. FORSTER. Ungeglühtes $BaSO_3$ phosphoresziert weder in Röntgen- noch in Becquerelstrahlen. BARY (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). Bei der Behandlung mit S_2Cl_2 entsteht Trithionat. SPRING (*Ber.* **6**, (1873) 1108). — Swl. in Wasser, FOURCROY u. VAUQUELIN; löst sich bei Zimmertemp. in etwa 46000 T. Wasser. AUTHENRIETH u. WINDAUS (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 294). — Ueber die Löslichkeit in W. und Zuckerlsg. s. auch WEISBERG (*Z. Ver. Rübenzucker-Ind.* **1897**, 558; *C.-B.* **1897**, II, 921).

Löslichkeit in Zuckerlsg. von verschiedenem Gehalt nach ROGOWICZ (*Z. Ver. Rübenzucker-Ind.* **1905**, 938; *C.-B.* **1905**, II, 1223):

100 ccm Zuckerlsg. von:	0	10	20	30	40	50	66° Brix (gesätt.)
lösen bei 20°:	0.01974	0.01040	0.00968	0.00782	0.00484	0.00298	0.00223 g $BaSO_3$
und bei 80°:	0.00177	0.00335	0.00289	0.00223	0.00158	0.00149	0.00112 g $BaSO_3$

	Berechnet von	SEUBERT u. ELTEN.
Ba	63.15	62.16
SO_3	36.85	36.28
Wasser		1.56
$BaSO_3$	100.00	100.00

	RÖHRIG.	BERZELIUS.	MUSPRATT.	RÖHRIG.
BaO	70 04	69.74	68.73	69.98
SO_2	29.96	28.84	28 81	70.43
Wasser		1.42	2.46	
$BaSO_3$	100.00	100.00	100.00	

½ Mol. H_2O würde 3.98% entsprechen. SEUBERT u. ELTEN.

J. *Baryumsulfat.* a) *Normales.* $BaSO_4$. α) *Kristalloides.* I. *Darstellung.* — Findet sich in der Natur als Schwerspat (Baryt), welcher zuweilen aus Witherit oder Barytocalcit entstanden ist, die von außen nach innen in $BaSO_4$ umgewandelt wurden. HAIDINGER (*Pogg.* **11**, (1827) 376). — 1. Leitet man den Dampf von SO_3 über erwärmtes BaO, so findet unter heftigem Erglühen Absorption statt. BUSSY (*J. Pharm.* **10**, 370). Auch beim Digerieren von BaO mit SO_3 bei 25° findet heftiges Erglühen statt. KUHLMANN (*Ann.* **27**, (1838) 22). Ebenso erfolgt Erglühen beim Zusammenbringen mit konz. H_2SO_4. BARRY (*Ann. Phil.* **18**, (1821) 77), jedoch nur, wenn in der H_2SO_4 etwas mehr oder etwas weniger als ein Mol. H_2O auf ein Mol. SO_3 enthalten ist. KUHLMANN. H_2SO_4, D. 2.848, deren Zus. genau der Formel H_2SO_4 entspricht, reagiert bei gewöhnlicher Temp. überhaupt nicht mit BaO; berührt man aber das

mit dieser H_2SO_4 befeuchtete BaO an einer Stelle mit einem heißen Eisen oder mit einem feuchten Glasstab, so tritt die Rk. sofort ein und pflanzt sich fort. Wenn die gleiche H_2SO_4 vorher mit etwas W. versetzt und abgekühlt war, so vereinigt sie sich mit dem BaO sogleich unter Feuererscheinung, bzw. bei größerer Verd. ohne Erglühen. Die reaktionsbefördernde Wirkung des W. kann durch einen Zusatz von A., Ae. oder Methylalkohol wieder aufgehoben werden. Kuhlmann. — 2. H_2SO_4 und Sulfate fällen aus den wss. Lsgg. der Ba-Salze $BaSO_4$. Sie verwandeln auch die unl. Ba-Salze ganz oder teilweise in Sulfat. — Witherit in Stücken wird durch verd. H_2SO_4 allein nur schwierig umgewandelt, leicht jedoch durch sd. mit 4% HCl versetzte verd H_2SO_4. Pelouze (*Compt. rend.* **48**, 771; *J. B.* **1859**, 721). — Die Bildung des Nd. in Gallerten von Gelatine erfolgt ohne Schichtenbildung. Hausmann (*Z. anorg. Chem.* **40**, 110; *C.-B.* **1904**, II, 409). — Ein bei 85° hergestelltes Gemisch von H_2SO_4 mit einer alkoholischen Lsg. von $BaCl_2$ bleibt völlig klar; erwärmt man es auf 70°, so tritt plötzlich Trübung ein. Pictet (*Compt. rend.* **115**, 814; **116**, 816; *J. B.* **1892**, 96; **1893**, 240).

Zur vollständigen Fällung von $BaSO_4$ ist, wenigstens bei großer Verd., ein Ueberschuß von Sulfat erforderlich; ebenso bedarf es zur Ausfällung der H_2SO_4 eines Ueberschusses von Ba-Salz Lsgg., welche gleiche Mol. Na_2SO_4 und $BaCl_2$ in Verd. von 1:5000 enthalten, sind erst nach vier Tagen vollständig gefällt, während sie nach 24 Stunden noch zu $^1/_{27}$ unzersetzt sind. Joulin (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1874) 274). Oxydiert man BaS mit rauchender HNO_3, so wird die vom $BaSO_4$ abfiltrierte Fl. sowohl durch $BaCl_2$ als auch durch H_2SO_4 gefällt. Schöne (*Pogg.* **112**, (1861) 214). Die vollständige Fällung wird beeinträchtigt durch HPO_3 (nicht durch $H_4P_2O_7$ oder H_3PO_4) — auch enthält der bei Ggw. von HPO_3 entstehende Nd. erhebliche Menge von $Ba(PO_3)_2$, vgl. unten Scheerer (*J prakt. Chem.* **75**, 113; *J. B.* **1858**, 121) — durch freies Chlor, O. L. Erdmann (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 214); durch NH_4NO_3, (in noch höherem Grade durch HNO_3, Gutkowsky (*Ber* **5**, (1872) 330, *Corr.*); bei Ggw. freier HCl hält ein Liter gesättigte NH_4NO_3-Lsg. mit 100 ccm HCl vermischt beim Sd. 4 g $BaSO_4$ in Lsg., von dem ein Teil beim Erkalten von selbst ausfällt und auch durch einen Ueberschuß von Sulfat oder Ba-Salz fällbar ist. Mittenzwey (*J. prakt. Chem.* **75**, 214; *J. B.* **1858**, 122). Aehnlich wirken auch $MgCl_2$, Alkalinitrate, Fresenius (*Quantitative Anal.* 6. Aufl. **1**, 152), Alkalicitrate, Spiller, sowie andere Salze; vgl. unten bei Löslichkeit des $BaSO_4$. — $BaSO_4$ reißt bei seiner Fällung verschiedene lösliche Salze mit nieder, welche durch Auswaschen nicht oder nur schwer entfernt werden können. Diese Tatsache ist von besonderer Wichtigkeit für die quantitative Best. des Ba und der H_2SO_4. (Bezügl. derselben muß auf Handbücher der analytischen Chemie verwiesen werden). So bleibt K_2SO_4 auch bei Anwendung von überschüssigem $BaCl_2$ dem ausfallenden $BaSO_4$ beigemengt. Turner (*Phil. Trans.* **1829**, 1, 291; *Berzel. J. B.* **10**, 142). $BaSO_4$, welches aus KCl- und K_2SO_4-Lsg. gefällt wurde, enthält auch nach dem Auswaschen mit HCl noch viel KCl und $BaCl_2$. H. Rose (*Pogg.* **113**, 627; *J. B.* **1861**, 845). Fällt man $BaSO_4$ bei Ggw. von $NaNO_3$, so enthält es auch nach dem Auswaschen noch 2% dieses Salzes, die sich beim Glühen zersetzen, so daß dann durch W. NaOH ausgezogen wird; auch $Ba(NO_3)_2$, nicht aber $BaCl_2$ wird bei der Fällung mit niedergerissen, ist aber durch Auswaschen mit W. entfernbar. Mitscherlich (*Pogg* **55**, (1842) 214). Fällt man $BaSO_4$ bei Ggw. von überschüssiger H_2SO_4 mittels $BaCl_2$, so enthält der Nd. 0.2% $BaCl_2$, die durch HNO_3 oder Essigsäure, nicht aber durch h. W. entfernbar sind. Siegle (*J. prakt. Chem.* **69**, 142; *J. B.* **1856**, 334). Das aus Li_2SO_4-Lsg gefällte $BaSO_4$ läßt sich nicht völlig von Li befreien. Diehl (*Ann.* **121**, (1862) 98). Auch $MgCl_2$, Fe_2O_3, CuO, CoO u. a. gehen in den Nd. ein. Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* **14**, (1820) 374). Besonders stark verunreinigen $KClO_3$, Alkalinitrate, sowie $Ba(NO_3)_2$, die nur z. T. durch Ausziehen des geglühten $BaSO_4$ mit HCl entfernbar sind, nicht aber durch Digestion desselben mit Cupriacetat; Fresenius (*Z. anal. Chem.* **9**, 52; *C.-B.* **1871**, 478; gegen Stolba (*Dingl.* **168**, (1863) 43; *Z. anal. Chem.* **2**, (1861) 390). Durch Auflösen in konz. H_2SO_4 und Fällen mit W. kann man dem $BaSO_4$ die mit niedergefallenen Beimengungen von Al, Ca und K entziehen. Mitscherlich (*J. prakt. Chem.* **83**, 458; *J. B.* **1861**, 844). — Nach Patten (*J. Am. Chem. Soc* **25**, 186; *C.-B.* **1903**. I, 788) ist die Fähigkeit des $BaSO_4$, beim Ausfallen Fremdsalze mitzureißen, auf chemische, nicht auf mechanische Verhältnisse zurückzuführen. — Schüttelt man $BaSO_4$ mit der Lsg. eines Fremdstoffes, so entzieht es dieser nur die suspendierten, nicht aber die gelösten Stoffe. Vanino (*Ber.* **35**, (1902) 662); Vanino u. Hartl (*Ber.* **37**, (1904) 3620). — Ueber B. von $BaSO_4$ durch Einw. von Alkalisulfat auf unl. Ba-Salze vgl. unten unter Chem. Verhalten, S. 42.

II. *Physikalische Eigenschaften.* — Der Schwerspat bildet flächenreiche Kristalle des rhombischen Systems. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.7622 : 1.2416 Helmhacker. Wichtigste Formen: c {001}, r {102}, q {011}, p {110}, o {111}. Die meist nach c

tafelförmigen Kristalle sind häufig nach der a-Achse verlängert. (110):(1$\bar{1}$0) = *78°22½; (102):($\bar{1}$02) = *77°43'; (001):(101) = 58°10½; (001):(011) = 52°43', (111):(1$\bar{1}$1) = 69°25'; (111):(001) = 64°19'. Vollkommen spaltbar nach c, ziemlich vollkommen nach m, deutlich nach b {010} und o. Ebene der optischen Achsen ist b; 1. Mittellinie die a-Achse. Dana (*Syst.* 1892, 900). Härte 2.5 bis 3.5; D. bei farblosen Kristallen 4.486, G. Rose, sonst je nach Gehalt an Sr und Ca zwischen 4.35 und 4.48 wechselnd. Th. Petersen (*Pogg.* **134**, (1868) 64). D.$^{17.06}$ des natürlichen Baryts: 4.4697. Earl of Berkeley (*J. Chem. Soc.* **91**, 56; *C.-B.* **1907**, I, 1068). — Ein mit Schwerspat nicht identisches $BaSO_4$ findet sich in Templeton, Canada; dasselbe bildet blättrige Massen, dekrepitiert im Röhrchen schwach, und enthält als Verunreinigung 2% $SrSO_4$ und 1.2% $CaSO_4$. D. 4.39. Lacroix (*Compt. rend.* **108**, 1126; *C.-B.* 1889, 455).

Das gefällte $BaSO_4$ bildet ein weißes Pulver. Es besitzt D. 4.53, G. Rose; D.$^{3.9}$ 4.51. Schroeder. Es ist nach Scheerer u. Drechsel (*J. prakt. Chem.* [2] **7**, (1873) 68) schon an und für sich kristallinisch oder wird es wenigstens einige Zeit nach der Fällung. Größere, mk. Kristalle erhält man durch sechzigstündiges Erhitzen des gefällten Nd. mit verd. HCl oder mit wss. Lsg. von $NaHCO_3$ auf 250° im zugeschmolzenen Rohr, Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, 155; *J. B.* **1851**, 336); durch zwölfstündiges Erhitzen von $BaCl_2$ mit H_2SO_4 auf 245° oder durch gemeinsames Stehenlassen von $BaFl_2$ mit einer Lsg. von $CaSO_4$; aus wss. Lsg. von HPO_3, welche $BaSO_4$ löst und es bei ihrer Umwandlung in H_3PO_4 wieder ausscheidet, Scheerer u. Drechsel; überhaupt da, wo Baryumsalze und Sulfate (z. B. $FeSO_4$ und $Ba(NO_3)_2$, Macé (*Compt. rend.* **36**, 825; *J. B.* **1853**, 7)) sehr langsam zusammentreffen. Künstliche Barytkristalle erhält man auf nassem Wege. durch Eintropfen von verd. H_2SO_4 (2 g H_2SO_4 auf 1 Lit. H_2O) in eine im offenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzte Lsg. von 10 g $BaCl_2$ in drei Lit. H_2O und 300 ccm konz. HCl und einmonatliches Stehenlassen. D.^{15} 4.499. De Schulten (*Bull. soc. franç. min.* **26**, 103; *C.-B.* **1903**, II, 845). Durch Digestion von $BaSO_4$ mit konz. H_2SO_4, wobei ein Teil als $BaH_2(SO_4)_2$ in Lsg. geht, wird auch der ungelöste Teil kristallinisch. C. Schultz (*Pogg.* **133**, 146; *J. B.* **1868**, 153). Durch Zusammenschmelzen von 12 g K_2SO_4 mit 50 g $BaCl_2$ erhält man $BaSO_4$ als kristallinisches, sandiges Pulver, D. 4.179, welches 2 mm lange und 1 mm dicke, meßbare, rhombische Prismen beigemengt enthält. Manross (*Ann.* **82**, 348; *J. B.* **1852**, 9). — Das künstlich dargestellte $BaSO_4$ ist das *Blanc fixe* des Handels; es enthält, wenn aus BaS dargestellt, ¼ bis 1% freien S, häufig auch freie Säure. Wagner (*Wagners Jahresber.* **1856**, 116).

Bildungswärme: (Ba,O_2,SO_2) = 266.49 Kal.; $(Ba(OH)_2aq,SO_3aq)$ = 36.90 Kal., (inkl. Fällungswärme). Lösungswärme: = —5.58 Kal. J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117). Bildungswärme aus festem $Ba(OH)_2$ + fester H_2SO_4 = festes $BaSO_4$ + festes H_2O + 132.0 Kal. Berthelot (*Annuaire du Bur. des Longitudes* **1877**, 395; *Ref. Wied. Ann.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 128). BaO (fest) + SO_3 (fest) = $BaSO_4$ (fest) + 102.0 Kal. Berthelot. — Wärmewert der Umsetzung einiger Sulfate mit $BaCl_2$ Fay (*Chem. N.* **57**, 36; *J. B.* **1888**, 322). — Schmilzt bei sehr hoher Temp zu einem weißen Schmelz. Saussure. Im Schmelzraum der Bunsenflamme verliert es einen Teil des SO_3 und wird alkalisch. Bunsen (*Ann.* **111**, 256; *J. B.* **1859**, 644). Ueber dem Schlösing'schen Gebläse entweicht bei Eisenschmelzhitze sämtliches SO_3, sodann auch ein Teil des BaO; wurde im Pt-Tiegel verschmolzen, so hinterbleibt ein durch Pt grün gefärbter, kristallinischer, geschmolzener Rückstand von BaO. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* [4] **12**, 419; *J. B.* **1867**, 151). Schmilzt auf dem Pt-Blech bei 1453° zu einer weißen Emaille. Verliert bereits von etwa 1300° an etwas an Gewicht, wobei sich ein weißer Beschlag bildet. Bei 1550 bis 1582° tritt in einer halben Stunde völlige Verflüchtigung ein. Das Verhalten in der Hitze ist von

der Provenienz des $BaSO_4$ abhängig; so scheint aus $Ba(OH)_2$ und $(NH_4)_2SO_4$ dargestelltes $BaSO_4$ einen höheren Schmp. zu haben, denn es war bei 1580° erst nach zehn Min. geschmolzen. DOELTZ u. MOSTOWITSCH (*Z. anorg. Chem.* **54**, 146; *C.-B.* **1907**, II, 667). Bei der Temp. des VOLTA'schen Bogens wird es aus JABLOTSCHKOFF'schen Kerzen verflüchtigt, wahrscheinlich unter Reduktion und darauf folgender Reoxydation. Das gegenteilige Verhalten des $CaSO_4$ vgl. bei diesem. JEREMIN (*J. russ. phys. Ges.* **1881**, 244; *Ref. Ber.* **14**, 1704; *J. B.* **1881**, 1132). — Fluoresziert in Röntgen- und Becquerelstrahlen. BARY (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). Leuchtet in Kathodenlicht sehr stark. JACKSON (*J. Chem. Soc.* **65**, 734; *J. B.* **1894**, 186); das Spektrum der durch Röntgen- und Kathodenstrahlen hervorgerufenen Phosphoreszenz reicht besonders weit ins Ultraviolett. SCHUKNECHT (*Ann. Phys.* [4] **17**, 717; *C.-B.* **1905**, II, 877). — Läßt sich mit $BaCl_2$ zusammenschmelzen, desgl. mit verschiedenen Natriumverbindungen. Gleiche Mol. Na_2S und $BaSO_4$ geben bei Weißglut eine dünne, teigige Schmelze, welche nach dem Erkalten olivengrün, undurchsichtig, von mattem, körnigem Bruch ist und aus welcher W. Na_2S heraus löst. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **38**, (1828) 246). Gleiche Mol. Na_2SO_4 und $BaSO_4$ schmelzen bei Weißglut vollständig und erstarren zu einer weißen, kristallinischen M., welche undurchsichtig ist und körnigen Bruch zeigt. Ein Gemenge von 10 T. NaCl und 90 T. $BaSO_4$ schmilzt bei Rotglut noch nicht zu einer homogenen M.; bei Anwendung gleicher Teile schmilzt die Mischung zu einem dichten Email, welches durch W. sogleich zerlegt wird, KARSTEN, schmilzt sie äußerst leicht und gibt beim Erkalten eine etwas durchscheinende, dichte, homogene M. von unebenem, kristallinischem Bruche. BERTHIER. In geschmolzenem $NaNO_3$ lösen sich 2.61 % $BaSO_4$. GUTHRIE *J. Chem. Soc.* **47**, 94; *J. B.* **1885**, 112).

III. *Chemisches Verhalten.* — Zers. durch Hitze vgl. oben. — Durch Glühen mit Kohle, CO oder H wird $BaSO_4$ zu BaS, durch Glühen mit CS_2 teils zu BaS, teils zu $BaCO_3$ reduziert (vgl. S. 3ff.). Beim Glühen mit einem Gemenge von W.-Dampf und CO entsteht unter B. von CO_2 und H_2S Baryumoxyd. JACQUEMIN (*Compt. rend.* **46**, 1174; *J. B.* **1858**, 86). Mit CCl_4-Dämpfen entsteht bei Rotglut teilweise $BaCl_2$ unter B. von CO_2, $COCl_2$ und $S_2O_5Cl_2$. QUANTIN (*Compt. rend.* **106**, 1074; *J. B.* **1888**, 534). S reduziert beim Glühen zu BaS unter B. von SO_2. VIOLI (*Ber.* **10**, 293; *J. B.* **1877**, 210). Im S_2Cl_2-Strome verwandelt sich $BaSO_4$ in $BaCl_2$. MATIGNON u. BOURION (*Compt. rend.* **138**, 760; *C.-B.* **1904**, I, 1192). — Bei längerem Digerieren im HCl-Strome bei Dunkel- bis Kirschrotglut wird $BaSO_4$ vollständig in $BaCl_2$ umgewandelt, während H_2SO_4 entweicht. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 593); HENSGEN (*Ber.* **9**, 1674; *J. B.* **1876**, 176). In gleicher Weise (jedoch unvollständig, FRESENIUS) wirkt anhaltendes Glühen mit NH_4Cl. H. ROSE (*Pogg.* **74**, 569; *J. B.* **1847 u. 1848**, 940). — Mit Eisenfeile gibt $BaSO_4$ bei Rotglut eine Schmelze, die zu einer metallglänzenden M. erstarrt; diese enthält BaS und Fe_2O_3, oder, bei Anw. geringerer Mengen von $BaSO_4$, auch $FeSO_4$: $3BaSO_4 + 8Fe = 3BaS + 4Fe_2O_3$; aus dieser Schmelze läßt sich durch W. nur wenig BaS ausziehen. Zinkfeile verpufft bei Dunkelrotglut mit $BaSO_4$ unter B. von BaO, ZnS und ZnO. D'HEUREUSE (*Pogg.* **75**, 273; *J. B.* **1847 u. 1848**, 372). — Beim Schmelzen mit $CaCl_2$ zersetzt es sich unter B. von $BaCl_2$ und $CaSO_4$. Von sd., CO_2-freier KOH-Lsg. wird es überhaupt nicht angegriffen, beim Einengen und Schmelzen wird nach primärer Aufnahme von CO_2 $BaCO_3$ gebildet. H. ROSE (*Pogg.* **95**, 96; *J. B.* **1855**, 273); gegen JOHN (*Schw.* **14**, (1815) 412). Dagegen löst sich $Ba(OH)_2$ in einer konz. wss. Lsg. von Na_2SO_4 bei 15 bis 19° und wird beim Verdünnen allmählich quantitativ als $BaSO_4$ gefällt, während NaOH in Lsg. bleibt. KARSTEN (*Philos. der Chem. Berlin* **1843**, 175).

Verhalten gegen Karbonate und Phosphate. — Die Umsetzung zwischen Alkalikarbonaten und $BaSO_4$ ist reziprok und je nach den Umständen mehr oder weniger vollständig. Ueber Umsetzung beim Schmelzen mit K_2CO_3,

Na_2CO_3, KCl und NaCl: Ostwald (*J. prakt. Chem.* [2] **25**, 1; *J. B.* **1882**, 115); auch Berthelot u. Ilosvay (*Compt. rend.* **94**, 1487, 1551; *J B.* **1882**, 116). Da das Salzpaar $BaCO_3 + K_2SO_4$, wie Schmelzversuche ergaben, stabil ist, so müßte bei Anwendung äquivalenter Mengen $BaSO_4$ und K_2CO_3 eine vollständige Umwandlung durch Schmelzen zu erzielen sein. Daß dies nicht der Fall ist kommt daher, daß sich infolge räumlichen Ausfallens von $BaSO_4$ aus der Schmelze ein Ungleichgewicht herstellt, das nur durch Anwendung eines Ueberschusses von K_2CO_3 beseitigt werden kann. Diese Untersuchungen sind übrigens auch dadurch erschwert, daß beim Aufnehmen der Schmelze mit W. wieder Rückzersetzung eintritt, welche um so stärker ist, je länger die Schmelze mit dem W. in Berührung bleibt. Meyerhoffer (*Z. physik. Chem.* **38**, 307; *C.-B.* **1901**, II, 842). Eine sehr ausführliche Arbeit von Meyerhoffer (*Z. physik. Chem.* **53**, 603; *C.-B.* **1905**, II, 1709) über das System $BaCO_3$, $BaSO_4$, K_2CO_3, K_2SO_4 läßt sich auszugsweise nicht mitteilen; durch sie werden u. a. ältere Ausführungen von Guldberg u. Waage, welche wegen der auf ihnen fußenden theoretischen Begründung des Massenwirkungsgesetzes von historischem Interesse sind, erweitert und berichtigt; vgl. auch Mikolajczak (*Dissert. Breslau* **1874**).

Die folgenden Einzeltatsachen entstammen durchweg älteren, weniger systematischen Arbeiten: 1. Ammoniumkarbonat bewirkt bei 20 stündiger Einw. in k. oder sd. wss. Lsg. keine oder eine kaum merkbare Zers. des $BaSO_4$; H. Rose (*Pogg.* **95**, 96; *J. B.* **1855**, 273). Reinsch (*N. Jahrb. Pharm.* **34**, 11); $BaCO_3$ wird durch wss. $(NH_4)_2SO_4$ in der Kälte nicht zersetzt, beim Sd. aber unter heftiger Entw. von NH_3 und CO_2 in $BaSO_4$ verwandelt. H. Rose. — 2. Gleiche Mol. $BaSO_4$ und Na_2CO_3 oder auch $BaCO_3$ und Na_2SO_4 bilden in der Hitze ein leicht schmelzbares Gemisch, welches nach dem Erstarren undurchsichtig und von unebenem, wenig kristallinischem Bruche ist. Berthier. Diese Schmelze erstarrt strahlig kristallinisch; beim Auslaugen mit k. W. hinterläßt sie 67.1 % (oder falls bei Weißglut geschmolzen wurde 71.9 %), laugt man sie mit h. W. aus, so hinterläßt sie 61.6 % unverändertes $BaSO_4$. Ein Gemenge von gleichen Mol. $BaSO_4$ und K_2CO_3 schmilzt schwierig zu einer nicht kristallinischen M., welche nach dem Auslaugen mit k. W. 50 % bis 51.3 % nach dem Auskochen mit W. 68.3 % $BaSO_4$ zurückläßt Bei Weißglut verliert diese Schmelze CO_2 und es entsteht BaO, welches sich beim Auflösen mit dem entstandenen K_2SO_4 umsetzt, so daß hier die Menge des schließlich erhaltenen $BaSO_4$ noch größer wird. Eine vollständige Umwandlung wird erzielt durch Anwendung von 6 bis 7 Mol. K_2SO_4 auf 1 Mol. $BaSO_4$ (4 T.: 1 T.), wobei das Gemenge leicht schmilzt, oder von 8 bis 9 Mol. Na_2CO_3, auf 1 Mol. $BaSO_4$. Zusatz von K_2SO_4 zu dem K_2CO_3 erschwert die Zers. des $BaSO_4$, doch bilden sich in einem Gemenge gleicher Mol. beider Alkalisalze, ja sogar in einem solchen von 3 Mol. K_2SO_4 und 1 Mol. K_2CO_3 nach dem Schmelzen mit $BaSO_4$ (und Auslaugen mit k. W.) nicht unerhebliche Mengen von $BaCO_3$. — Die Schmelze von 1 Mol. $BaCO_3$ und 2 Mol. K_2SO_4 bildet eine undurchsichtige Fl., deren in k. W. unl. Anteil kleine Mengen von $BaCO_3$ enthält; verwendet man 4 Mol. K_2SO_4 auf 1 Mol. $BaCO_3$, so ist die hinterbleibende Menge von $BaCO_3$ unwesentlich. H. Rose. — 3. Konz. oder verd. wss Lsgg. von Alkalikarbonat oder -bikarbonat zersetzen $BaSO_4$ in der Kälte nach zwei Tagen kaum merklich und auch bei längerem Digerieren nur spurenweise; bei Sommertemperatur läßt sich in der Lsg. dagegen bereits nach 12 Stunden H_2SO_4 nachweisen; auch die beim Kochen eintretende Umsetzung bleibt partiell, wenn nicht ein sehr großer Ueberschuß (15 Mol.) von K_2CO_3 angewandt wird oder wenn man nicht die entstandene Fl. durch frische Lsgg. von K_2CO_3 ersetzt. H. Rose (*Pogg.* **94**, 482; *J. B.* **1855**, 273). Hinreichend konz. Lsg. von K_2CO_3 wirkt bereits bei gewöhnlicher Temp. auf $BaSO_4$ merklich zersetzend, stärker noch beim Eindunsten, unter welchen Umständen bei Anwendung von gleichen Mol. 55 %, bei Anwendung von 4 Mol. K_2CO_3 auf 1 Mol. $BaSO_4$ 77 % des geschlämmten Schwerspates in $BaCO_3$ übergehen. Vogel u. Reischauer (*N. Jahrb. Pharm.* **9**, 72; *J. B.* **1858**, 123); vgl. auch Fr. Mayer (*N. Jahrb. Pharm.* **10**, 315; *J. B* **1858**, 124). Kocht man gleiche Mol. $BaSO_4$ und K_2CO_3 mit 60 T. W. eine halbe Stunde lang, so werden 11.87 %, bei Anw. von Na_2CO_3 9.22 % des $BaSO_4$ zersetzt; verwendet man ein Gemenge, welches gleiche T. K_2CO_3 und K_2SO_4 oder Na_2CO_3 und Na_2SO_4 enthält, so unterbleibt die B. von $BaCO_3$. Rose. Bei Anw. von 6 Mol. Na_2CO_3 auf 1 Mol. $BaSO_4$ ist die Umsetzung beim Kochen quantitativ. Bei Anw. äquivalenter Mengen und Benutzung von 60 T. H_2O auf 1 T. $BaSO_4$ zersetzen sich wenn gekocht wurde:

Stunden:	0.5	1	2	4	6	8	10	12	14	16
% des $BaSO_4$:	12.9	16.8	17.5	18.7	15.8	16.3	17.9	19.0	18.4	16.8

Kocht man in gleicher Weise gleiche Mol. Na_2SO_4 und $BaCO_3$, so werden

56.7	60.7	67.7	71.9	71.4	73.8	73.8	75.9	73.8	75.5 %

des $BaCO_3$ in $BaSO_4$ verwandelt. Von 100 T. $BaSO_4$ werden in $BaCO_3$ verwandelt bei vierstündigem Kochen mit der äquivalenten Menge K_2CO_3: 22.17 %, mit der entsprechenden Menge Na_2CO_3: 18.73 %. Von 100 T. $BaCO_3$ werden in $BaSO_4$ verwandelt durch K_2SO_4: 60.00 %, durch Na_2SO_4: 71.82 %. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, 346; *J. B.* **1857**, 64). Durch überschüssige k. oder sd. wss. Lsg. von Alkalisulfat wird $BaCO_3$ schnell und vollständig in $BaSO_4$ verwandelt; dagegen bildet sich in einer Mischung von 2 T. K_2CO_3 und 1 T. K_2SO_4 keine weitere Menge von $BaSO_4$ mehr. H. ROSE. Die Umwandlung von Na_2SO_4 in Na_2CO_3 ist selbst bei Anw. eines großen Ueberschusses von $BaCO_3$ und anhaltendem Kochen nicht vollständig. O. L. ERDMANN (*J. techn. Chem.* **14**, 461); sie gelingt leichter bei gleichzeitigem Einleiten von CO_2, EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, 324; *J. B.* **1850**, 597); GUNNING (*J. prakt. Chem.* **67**, 10; *J. B.* **1856**, 739), oder wenn man $BaH_2(CO_3)_2$ bei Hochdruck zur Einw. bringt. KUHLMANN; WAGNER (*Wagners Jahresber.* **1857**, 104; *J. B.* **1863**, 233); BRUNNER (*Wagners Jahresber.* **1865**, 234). Vgl. die älteren Untersuchungen über Zers. des $BaSO_4$ durch Alkalikarbonate von MARGGRAF, WIEGLEB, KLAPROTH (*Beiträge* 2, 70 u. 73), DULONG (*Ann. Chim.* **82**, (1812) 273) und PHILLIPS (*Schw.* **25**, (1819) 290) bei H. ROSE (*Pogg.* **94**, (1855) 482); die Untersuchungen über Zers. der Alkalisulfate durch $BaCO_3$ behufs Darst. von Alkalikarbonat von KÖLREUTER (*Mag. Pharm.* **8**, 181), GOSSMANN (*Repert.* **61**, 49), bei WAGNER (*Wagners Jahresber.* **1864**, 164; ferner *Regesten der Sodafabr. Leipzig* **1866**, 46); auch LUNGE (*Dingl.* **207**, 137; *Wagners Jahresber.* **1873**, 365).

Auch durch starken Druck vollzieht sich eine Umsetzung zwischen Na_2CO_3 und $BaSO_4$. Ein Druck von 600 Atmosphären erzeugt in einem innigen Gemisch von 1 T. $BaSO_4$ und 3 T. Na_2CO_3 in einigen Augenblicken bereits 1 % $BaCO_3$; nach abwechselndem Pulvern und Pressen steigt der Gehalt an $BaCO_3$ nach mehreren Pressungen auf 9 %; die chemische Wirkung schreitet noch vorwärts, wenn der Druck bereits aufgehört hat. Wärme übt eine dem Druck entgegengesetzte Wirkung aus. SPRING (*Bull. soc. chim.* [2] **44**, 166; *Bull. Acad. Belg.* [3] **10**, 204; *J. B.* **1885**, 461). Umgekehrt reagieren auch trockene Mischungen von $BaCO_3$ und Na_2SO_4 miteinander. Eine Mischung von 1 T. $BaCO_3$ und 3 T. Na_2SO_4 gibt lediglich bei längerem Schütteln, ohne Anwendung von Druck, schon 49.79 % $BaSO_4$. Nach kurzer Einw. eines Druckes von 600 Atmosphären stieg die Menge des umgesetzten $BaCO_3$ auf 59.16 % nach sechs Kompressionen waren 73.31 % $BaSO_4$ gebildet. Das nicht gepreßte Gemisch zersetzt sich nach dem Schütteln bei 14-tägigem Stehen nicht weiter, die gepreßten Gemische nehmen noch um einige % $BaSO_4$ zu. Im Maximum wurden 80.31 % $BaSO_4$ erhalten. Auch hier scheint Erhöhung der Temp. die Umsetzung zu verzögern. SPRING (*Bull. soc. chim.* [2] **46**, 299; *J. B.* **1886**, 39).

$Ba_3(PO_4)_2$ verhält sich gegen Alkalisulfat wie $BaCO_3$; es wird durch halbstündiges Schütteln mit dem gleichen Gewicht K_2SO_4 bei Ggw. von k. W. in $BaSO_4$ verwandelt; das gleiche Resultat wird durch Anwendung des doppelten Gewichtes an $Na_2SO_4,10H_2O$ erzielt. KÖLREUTER. Kocht man K_2SO_4 mit der äquivalenten Menge $BaHPO_4$ und W. vier Stunden lang, so werden 35 % des $BaHPO_4$ zersetzt. MALAGUTI. Frisch gefälltes $Ba_3(PO_4)_2$ gibt mit einer Lsg. von $CaSO_4$ in H_3PO_4 einen Nd. von $BaSO_4$. SCHEIBLER (*Dingl.* **211**, 275; *C.-B.* **1874**, 195).

IV. *Löslichkeit und Lösung.* 1. *In Wasser.* — $BaSO_4$ erfordert zur Lsg. mehr als 400000 T. (800000 T., CALVERT (*Chem. Gaz.* **1856**, 55; *J. B.* **1856**, 334)) k. oder h. W. und löst sich auch bei Ggw. von etwas HCl nicht leichter. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 52).

Löslichkeit in W. bei verschiedenen Tempp., berechnet aus der Leitfähigkeit, nach KOHLRAUSCH u. ROSE (*Ber. Berl. Akad.* **1893**, 453; *Z. physik. Chem.* **12**, 234):

bei Temp.:	2°	10°	18°	26°	34°
mg $BaSO_4$ im Liter:	1.72	1.97	2.29	2.60	2.91

Ein Liter W. von 18° löst 2.3 mg künstliches $BaSO_4$ oder 2.7 mg Schwerspat. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **50**, 355; *C.-B.* **1905**, I, 200). KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* **12**, 261; *J. B.* **1896**, 2081) fand die Löslichkeit bei 18.3° wie 1 : 425000. Wesentlich andere Resultate fanden FRESENIUS u. HINTZ (*Z. anal. Chem.* **35**, 170; *C.-B.* **1896**, I, 1174), doch sind dieselben, wie KÜSTER nachwies, auf Uebersättigungserscheinungen zurückzuführen. — Die Löslichkeit beträgt bei einer Korngröße von nicht unter 0.0019 mm 2.29 Millimol; sie steigt bei einer Korngröße von 0.0001 mm auf 4.15 Millimol und bei noch feinerem Verreiben mittels

Quarz um weitere 20 %. Vgl. die analogen Verhältnisse bei $CaSO_4$. HULETT (*Z. physik. Chem.* **37**, 385; *C.-B.* **1901**, II, 162). — Die Leitfähigkeit der wss. Lsg. bei 18° beträgt k = 2.20 für künstliches, 2.55 für natürliches $BaSO_4$. KOHLRAUSCH u. ROSE (*Wied. Ann.* **50**, 127; *J. B.* **1893**, 102); Leitfähigkeit eines ccm-Würfels der gesättigten Lsg. bei 18° in reziproken Ohm: $\lambda\,10^6$ = 2.4 bis 2.8. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44**, 197; *C.-B.* **1903**, II, 275). Vgl. auch die oben zitierten Arbeiten von KOHLRAUSCH u. ROSE, HULETT, KÜSTER, sowie HOLLEMANN (*Z. physik. Chem.* 12, 125; *J. B.* **1893**, 100). — 2. *Löslichkeit in Salzlsgg. usw.* — Eine wss. Lsg. von NH_4Cl oder NaCl, BRETT, WITTSTEIN, WACKENRODER, sowie eine wss. Lsg. von Na_2S bei 250°, SÉNARMONT, löst nicht merklich. Die Löslichkeit wird erhöht durch Alkalinitrate, nicht merklich durch NaCl, $KClO_3$, $Ba(NO_3)_2$, FRESENIUS; sd. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ löst nicht erheblich, FRESENIUS, in sd. NH_4Cl-Lsg. löst sich $^1/_{230\,000}$ T. $BaSO_4$. O. L. ERDMANN. — In einer Lsg. von $Na_2S_2O_3$ ist $BaSO_4$ nicht unwesentlich löslich. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **30**, 459; *C.-B.* **1892**, I, 241); SALZER (*Z. anal. Chem.* **31**, 377; *C.-B.* **1892**, II, 756). In gleichen Teilen Na_2SO_4 und $Na_2S_2O_3$ von $^1/_{10}$ n. Konzentration entsteht auf Zusatz von $BaCl_2$ überhaupt kein Nd. DOBBIN (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, 218; *C.-B.* **1901**, I, 1114). In der älteren Literatur finden sich häufig Rückschlüsse auf Abwesenheit von Sulfat, welche durch diese Löslichkeit des $BaSO_4$ in $Na_2S_2O_3$ bedingt wurden und daher unrichtig sind. Vgl. hierüber bei DOBBIN. — Da in natürlichen Wässern gelöstes $BaH_2(CO_3)_2$ neben Alkalisulfaten vorkommt, so können wahrscheinlich Lsgg. von Alkalikarbonat, welche freies CO_2 enthalten, auch $BaSO_4$ in Lsg. bringen. CARLES (*J. Pharm. Chim.* [6] **13**, 562; *C.-B.* **1901**, II, 229; *Ann. chim. anal. appl.* **7**, 91; *C.-B.* **1902**, I, 1024). — Die Löslichkeit des $BaSO_4$ in W. wird durch Zusatz von $AlCl_3$, $FeCl_3$, $MgCl_2$, NH_4NO_3 in absteigender Reihenfolge vermehrt. Im Gemisch mit $AlCl_3$ bildet $BaSO_4$ sogar eine erhärtende Masse. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* **38**, 311; *C.-B.* **1904**, I, 709); daselbst auch über die Theorie dieses Erhärtungsvorganges.

Löslichkeit von $BaSO_4$ in Lsgg. von $FeCl_3$, $AlCl_3$ oder $MgCl_2$: Eine Lsg. von:

g Salz im Liter:	1	$2^1/_2$	5	10	25	50	100
$FeCl_3$ löst mg $BaSO_4$:	58	72	115	123	150	160	170
$AlCl_3$ „ „ „	33	43	60	94	116	170	175
$MgCl_2$ „ „ „	30	30	33	33	50	50	50

FRAPS (*Am. Chem. J.* **27**, 288; *C.-B.* **1902**, I, 1267); daselbst auch Angaben über Löslichkeit in $FeCl_3$- und $AlCl_3$-Lsgg. bei Ggw. von $BaCl_2$. — Da unter Umständen SO_4-Ionen in Lsgg. von Cr^{III}-Salzen nicht nachweisbar sind, läßt sich folgern, daß $BaSO_4$ in solchen Lsgg. eine erhöhte Löslichkeit besitzt: diese Folgerung konnte durch Versuche als richtig erwiesen werden. KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* **43**, 348; *C.-B.* **1905**, I, 719). — Löst sich erheblich in H_2O_2; GAWALOWSKI (*Z. Oesterr. Apoth. Ver.* **44**, 258; *C.-B.* **1906**, II, 7). — 3. *Löslichkeit in Säuren.* — Durch k. HCl oder HNO_3 werden Schwerspat sowie künstliches $BaSO_4$ bei mehrstündiger Berührung nicht merklich, nach mehreren Tagen spurenweise angegriffen; kocht man $BaSO_4$ mit einer der Säuren, so ist die nach dem Erkalten abfiltrierte Fl. durch W. nicht fällbar, wohl aber durch einen Zusatz von H_2SO_4 oder $BaCl_2$. H. ROSE (*Pogg.* **95**, 108; *J. B.* **1855**, 274). Wäscht man gefälltes $BaSO_4$ genügend lange mit sehr verd. HCl, (Essigsäure), SIEGLE (*J. prakt. Chem.* **69**, 142; *J. B.* **1856**, 334) oder HNO_3, so ist das Filtrat durch H_2SO_4 sowie durch $Ba(OH)_2$ fällbar. PIRIA (*Cimento* **5**, 257; *J. B.* **1856**, 334). Während 100000 T. H_2O nur 0.124 T. $BaSO_4$ aufnehmen, lösen 1000 T. HNO_3, D. 1.167, 2 T., 1000 T. HNO_3, D. 1.032, noch 0.062 T. $BaSO_4$. CALVERT. 1000 T. wss. HCl von 3 % lösen 0.06 T. $BaSO_4$; sd. HCl löst noch reichlicher; Essigsäure besitzt unter den

Säuren das geringste Lsg.-Vermögen. SIEGLE. Vgl. auch NICHOLSON u. PRICE (*Phil. Mag* [4] **11**, 169; *J. B.* **1856**, 334); NOAD (*Chem. Soc. Quart. J.* **9**, 15; *J. B.* **1856**, 334). — 1 g $BaSO_4$, aus $BaCl_2$ gefällt, löst sich in 3153 g H_2SO_4 von 91%; 1 g $BaSO_4$, aus $Ba(NO_3)_2$ gefällt, löst sich bereits in 1519 g derselben Säure. Die erhebliche Differenz wird angeblich von der im letzteren Falle frei werdenden HNO_3 verursacht. VARENNE u. PAULEAU (*Compt. rend.* 93, 1016; *J. B.* **1881**, 205). — Löst sich in 2500 T. HBr von 40% und in 6000 T. HJ. HASLEM (*Chem. N.* **53**, 87; *Monit. scient.* [3] **16**, 1132; *J. B.* **1886**, 1929). — Die Löslichkeit in verd. Säuren steigt erheblich, wenn bei gleichbleibender Säuremenge die Menge des gegenwärtigen W. zunimmt. Bei größerer Konzentration löst HNO_3 leichter als HCl, bei geringer Konzentration ist die lösende Wirkung der beiden Säuren sehr ähnlich. OSTWALD u. BANTHISCH (*J. prakt. Chem.* [2] **29**, (1884) 52). Daselbst Zahlenangaben über die Löslichkeit in verd. HCl und HNO_3.

	Berechnet von KRAUT.	BERZELIUS.	FOURCROY.	MANROSS. Künstl. Kristalle.
BaO	65.71	65.64	62.22	65.57
SO_3	34.29	34.36	34.78	34.32
$BaSO_4$	100.00	100.00	100.00	100.00

Zahlreiche Analysen älterer Autoren vgl. 5. Aufl. d. B. Bd. II, S. 142.

β) *Kolloides.* — 1. Durch Vermischen von 120 Gewichtsteilen einer Lsg. von Baryumacetat von 40% mit 80 Gewichtsteilen einer 60%igen Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$, welche mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert ist. BUCHNER (*Chem. Ztg.* **17**, 878; *J. B.* **1893**, 471). — 2. Durch Fällung einer alkoholischen Lsg. von Baryumacetat mit etwas H_2SO_4. SCHIFF (*Chem. Ztg.* **17**, 1000; *J. B.* 1893, 116). — 3. Man fügt zu einer methylalkoholischen Lsg. von $Ba(OH)_2$ wss. H_2SO_4. NEUBERG u. NEIMANN (*Biochem. Z.* **1**, (1906) 166). — Das Aussehen und die Struktur der bei der Umsetzung zwischen $MnSO_4$ und $Ba(SCN)_2$ entstehenden $BaSO_4$ ist wesentlich von der Konzentration der beiden Lsgg. abhängig KURNAKOW u. v. WEIMARN (*J. russ. Phys. Ges.* **34**, (1902) 518); v. WEIMARN (*Z. Chem. und Ind. d. Kolloide* **2**, 76; *C.-B.* **1907**, II, 1293). — Durchsichtige Gallerte. SCHIFF, BUCHNER. Geht beim Behandeln mit destilliertem W. in die gewöhnliche Form über; auch aus dem Filtrat der Gallerte fällt W. die pulverige Form. Der Filterrückstand wird nach dem Stehen milchigweiß. BUCHNER. Opakes Gerinnsel, das bald eine durchsichtige Gallerte bildet. Bleibt nach dem Abfiltrieren und völligen Auswaschen in rein gelatinösem Zustande zurück, der auch nach dem Trocknen im Vakuum und selbst beim Glühen in gewissem Grade erhalten bleibt, indem nur die klare Durchsichtigkeit verloren geht; das $BaSO_4$ hinterbleibt hierbei in porzellanartig durchscheinenden, größeren, sehr harten Stücken. Der Uebergang der Gallerte in die gewöhnliche Form vollzieht sich beim Kochen mit W. sehr langsam, etwas schneller bei Ggw. von HCl. NEUBERG u. NEIMANN. — Die geglühte Substanz ergab nach dem Aufschluß mit Kaliumnatriumkarbonat und Fällung mit H_2SO_4 99.62% und 100.13% des Ausgangsmaterials zurück. NEUBERG u. NEIMANN.

b) *Saures Baryumsulfat.* $BaH_2(SO_4)_2$, *wasserfrei bzw. mit* 2 *Mol.* H_2O. — $BaSO_4$, BERZELIUS (*Ann.* **46**, (1843) 241), auch BaO, Baryumborat und -phosphat, $BaCl_2$ und viele andere Ba-Verbb., LIÈS-BODART u. JAQUEMIN (*Compt. rend.* **46**, 1206; *J. B.* **1858**, 123; auch *J. prakt. Chem.* **75**, 314) lösen sich in konz. H_2SO_4 unter B. von saurem Sulfat. In 100 T. konz. H_2SO_4 lösen sich 2.22 T., LIÈS-BODART u. JAQUEMIN, 5.69 T. $BaSO_4$. STRUVE (*Z. anal. Chem.* **9**, 34; *J. B.* **1870**, 237) (vgl. jedoch bei K.). Aus der Lsg. kristallisieren Nadeln von saurem Sulfat, BERZELIUS, welche durch W., A. oder Ae. zersetzbar sind. LIÈS-BODART u. JAQUEMIN; die Lsg. gibt beim Erkalten kleine, glänzende Kristalle von α), welche auch durch Zusatz von W. gefällt werden. STRUVE. Sd. H_2SO_4 löst 10

bis 12% frisch gefälltes $BaSO_4$, welches sich beim Erkalten nicht wieder ausscheidet; die Lsg. gibt beim Abdampfen körnige Kristalle der Verb. α) Konz. H_2SO_4 von 100° löst noch reichlicher als sd., so daß sich die bei 100° gesättigte Lsg. bei stärkerem Erhitzen trübt. SCHULTZ (*Pogg.* 133, 146; *J. B.* 1868, 153). Beim Erhitzen einer Lsg. von 15 T. $BaSO_4$ in 100 T. konz. H_2SO_4, D. 1.843, auf 100° scheidet sich eine reichliche Menge von nadelförmigen Kristallen aus. Bei 160 bis 180° verschwinden diese und es beginnen prismatische Kristalle sich auszuscheiden, die sich mit Erhöhung der Temp. vermehren. Beim Sdp. der H_2SO_4 enthält dieselbe auf 100 T. noch etwa 9 T. $BaSO_4$ gelöst. Läßt man erkalten, so geht alles wieder in Lsg., dagegen sind die bei 100° ausgeschiedenen Nadeln in k. H_2SO_4 unlöslich. GRASIDE (*Chem. N.* 31, 245; *J. B.* 1875, 198).

α) *Wasserfrei.* — Man läßt $BaSO_4$ mit konz. H_2SO_4 übergossen in einem geschlossenen Gefäß einige Tage lang in der Wärme stehen, wobei es zu kleinen Kristallkörnern von $BaH_2(SO_4)_2$ zerfällt und Prismen der gleichen Verb. beim Erkalten anschießen. BERZELIUS. Oder man digeriert die bei 100° gesättigte Lsg. bei wenig erhöhter Temp. mit einem nicht zu erheblichen Ueberschuß von $BaSO_4$, bis die Ausscheidung sehr zarter glänzender Säulen der Verb. α) beginnt. Die Mutterlauge enthält dann weniger $BaSO_4$, als die ursprünglich angewandte, gesättigte Lsg. — Schmilzt über 100° teilweise unter Zers. SCHULTZ.

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Scheidet sich an feuchter Luft aus der Lsg. von α) in konz. H_2SO_4 aus, wobei die Fl. zu seidenglänzenden, gipsähnlichen Nadeln, BERZELIUS, zu einem durchscheinenden Brei feiner, asbestähnlicher Nadeln, SCHULTZ, gesteht.

K. *Baryumpyrosulfat.* BaS_2O_7. — In 100 T. rauchender (sog. Nordhäuser) H_2SO_4 lösen sich 15.89 T. $BaSO_4$; beim Abdampfen dieser Lsg. erscheinen große, schlecht ausgebildete Kristalle, welche beim Erhitzen unter Entw. von etwas SO_3 dekrepitieren. STRUVE. — 2. Durch Uebergießen von feingepulvertem $BaSO_4$ mit SO_3. SCHULZE (*Ber.* 17, (1884) 2707). — 3. $BaSO_4$ löst sich beim Zusammenreiben mit rauchender H_2SO_4 zu einem Sirup, welcher beim Erwärmen auf 150° glänzende Körner von BaS_2O_7 zugleich mit etwas $BaSO_4$ abscheidet. SCHULTZ-SELLACK (*Dissert. Berlin* 1868, 38; *Ber.* 4, (1871) 111). — Lockere oder schwach gesinterte Masse. SCHULZE. Schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich erst bei beginnender Rotglut. Zieht lebhaft W.-Dampf an und zischt beim Vermischen mit Wasser. SCHULTZ-SELLACK.

		SCHULTZ.
Ba	43.80	42.67
S_2O_7	56.20	56.06
BaS_2O_7	100.00	98.73

Enthielt 23.80; 26.01; 25.42% SO_3; ber. 25.56%. SCHULZE.

L. *Baryumsalz von* S_2O_7 (*identisch mit Verb. M?*). — Man fällt die Lsg. von S_2O_7 in H_2SO_4 mit $Ba(OH)_2$, wobei sogleich teilweise Zers. eintritt BERTHELOT (*Compt. rend.* 86, 20; *Ann. Chim. Phys.* [5] 14, 345; Ref. *J. prakt. Chem.* [2] 17, 48; *J. B.* 1878, 204).

M. *Baryumpersulfat.* $Ba(SO_4)_2$, *mit* 1 *bzw.* 4 *Mol.* H_2O. — Eine wss. Lsg. von $(NH_4)_2S_2O_8$ (es kann ungereinigtes Rohprod. verwendet werden) wird mit einem Ueberschuß von $Ba(OH)_2$ gut verrieben, und sodann mit einem Luftstrom behandelt, welcher die Hauptmenge des NH_3 entführt; der Rest desselben kann durch halbtägiges Stehen über H_2SO_4 entfernt werden. Nun leitet man durch die erhaltene Lsg. einen Strom von CO_2 zwecks Ausfällung des überschüssigen $Ba(OH)_2$, zersetzt das entstandene $BaH_2(CO_3)_2$ durch Stehenlassen im Vakuum, filtriert abermals und verdunstet das Filtrat im Vakuum; da hierbei allmählich geringe Zers. unter B. von H_2SO_4 eintritt, so ist die Lsg. durch Zu-

satz von $Ba(OH)_2$ zuweilen wieder zu neutralisieren. Sobald sich Kristalle von $Ba(SO_4)_2,4H_2O$ auszuscheiden beginnen, sind dieselben durch Zusatz von wenig W. wieder in Lsg. zu bringen; alsdann erfolgt Kristallisation, wenn man mittels Eis abkühlt. Die so erhaltenen Kristalle sind reiner als die durch allmähliches Verdunsten der Lsg. dargestellten. Sie bilden schöne, kleine Prismen; die bei allmählicher Verdunstung erhaltenen bilden größere durchsichtige, harte, stark geriefte Kristalle; zuweilen erhält man rosettenförmige Anschüsse. Wahrscheinlich monoklin. MARSHALL (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 779; auch *J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 396; *J. B.* **1897**, 521). — Lösungswärme: 11.80 Kal. Neutralisationswärme: $0.5 H_2S_2O_8$ (verd.) + $0.5Ba(OH)_2$ (verd.) = 13.8 Kal. Zersetzungswärme: BaS_2O_8 (gelöst) + $H_2O = BaSO_4$ (gefällt) + H_2SO_4 (verd.) + O + 44.2 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **114**, 875; *Bull. soc. chim.* [3] 7, 417; *Ann. Chim. Phys.* [6] **26**, 526; *J. B.* **1892**, 561). — Zersetzt sich innerhalb einiger Tage, zunächst an der Oberfläche, dann fortschreitend nach dem Inneren der Kristalle hin, unter B. von $BaSO_4$; die Kristalle werden dabei weiß, feucht und pulverig. Die Zers. erfolgt in einer feuchten Atmosphäre langsamer, als in einer trockenen; beim Versuche, das Salz zu entwässern tritt sie regelmäßig ein. — 100 T. W. von 0° lösen 39.1 T. des Salzes; die Löslichkeit wächst stark mit steigender Temp. Bildet leicht übersättigte Lsgg., die zu gummiartigen M. eintrocknen können, wenn man sie nicht vorher berührt. — Die Zers. erfolgt in verd. Lsgg. langsam, sie beginnt erst beim Kochen und ist erst nach längerer Zeit vollendet. — Zusatz von etwas A. beschleunigt die Zers. der wss. Lsg. Versetzt man jedoch die festen Kristalle mit absol. A., so zerfallen sie in ein Pulver, welches sich in einer größeren Menge A. zu lösen vermag; die Lsg. erleidet leicht Zers., wenn nicht absol. A. angewandt wird. Behandelt man festes, gepulvertes Salz einige Tage mit mehrfach erneuertem absol. A., entfernt diesen durch wasserfreien Ae. und trocknet in einem trockenen Luftstrome, so erhält man die Verb. $Ba(SO_4)_2$, H_2O, also ein wasserärmeres Salz; dasselbe ergab beim Erhitzen 67.4% $BaSO_4$; ber. 67.15%. Es zieht leicht wieder W. an; beim Versuche, es weiter zu entwässern, erleidet es Zers. nach: $2Ba(SO_4)_2,H_2O = 2BaSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2$. MARSHALL.

		MARSHALL.
Ba	34.16	33.7
SO_4	47.88	48.3
H_2O	17.96	18.0 (Diff.)
$Ba(SO_4)_2,4H_2O$	100.00	100.0

N. *Baryumthiosulfat.* BaS_2O_3. *Wasserfrei und mit* 1 *Mol.* H_2O. — B. aus BaO_2 und CS_2 vgl. BaO_2. — 1. Kristallisiert bei Luftzutritt allmählich aus der Lsg. von BaS. H. ROSE (*Pogg.* **21**, (1831) 437). — 2. Kristallisiert aus einer h. konz. Mischung von $BaCl_2$ und $Na_2S_2O_3$ beim Erkalten. LETTS (*Dissert. Göttingen* **1873**, 7; *J. B.* **1870**, 235). Man löst 24.8 g krist. $Na_2S_2O_3$ in 100 ccm h. W. und fügt dazu 24.4 g krist. $BaCl_2$ oder die äquivalente Menge Baryumacetat in 200 ccm H_2O. Ein Teil des BaS_2O_3 scheidet sich beim Stehen aus, der Rest wird durch Zusatz von A. gefällt. FORSTER (*Pogg.* **133**, 236; *J. B.* **1868**, 197). — 3. Man neutralisiert Wackenroder'sche Fl. mit $BaCO_3$ und fällt das Filtrat nach einigem Stehen unter Abkühlung mit Alkohol. CURTIUS (*J. prakt. Chem.* [2] **24**, (1881) 232); CURTIUS u. HENKEL (*J. prakt. Chem.* [2] **27**, (1888) 137).

Nach 1) Nadeln, ROSE; nach 2) silberglänzende, weiße Blätter, LETTS; nach 3) flockiger Nd., über $CaCl_2$ getrocknet weißes, seidenglänzendes, äußerst zartes Gewirr feiner Nadeln. Durch Versetzen der Mutterlauge mit wenig A. in sehr schön ausgebildeten, rektangulären Kristalltäfelchen von $^1/_2$ cm Länge und $1^1/_2$ mm Breite; rhombisch, hemimorph. CURTIUS. Rhombisch: a : b : c =

0.7304 : 1 : 0.7248. Prismatische Kombination von a{100}, b{010} mit Streifung von verschiedenen Brachyprismen herrührend; Endflächen: p{011}, q{012}, o{111}, c{001} selten. (010) : (011) = 54°4'; (010) : (012) = 70°5'; (010) : (111) = 62°46½; (111) : 1̄11) = 54°27'; (111) : (1̄11) = 77°33½; (111) : (111̄) = 78°17'. Sehr vollkommen spaltbar nach b) ziemlich nach c. Ebene der opt. Axen {100}. H. Bäckström (*Z. Kryst.* 17, (1890) 98). D.[16] des gefällten: 3.4461; D.[18] desselben: 3.4486. Clarke u. Richardson (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, 281; *J. B.* **1877**, 44).

Enthält 1 Mol. H_2O. Rose. Wurde sowohl wasserfrei als auch mit 1 Mol. H_2O erhalten. Curtius. Verliert das W. völlig beim Stehen über konz. H_2SO_4 und nachherigem Erhitzen auf 100°. Letts. Nach Rammelsberg (*Pogg.* **56**, (1842) 300) und Pape (*Pogg.* **122**, 406; *J. B.* **1864**, 57) wird es erst bei 170° oder noch höherer Temp. wasserfrei. Die Kristalle entwickeln beim Erhitzen im einseitig geschlossenen Gefäß H_2O, H_2S und S und hinterlassen ein Gemenge von BaS und $BaSO_4$, H. Rose, welches nach dem Belichten phosphoresziert, Forster, vgl. BaS, S. 35. Das bei 170° getrocknete Salz verliert beim Erhitzen auf Rotglut noch etwas S und H_2O, aber weder H_2S noch SO_2, und sintert zu einer gelbweißen M. zusammen, die aus $BaSO_4$, $BaSO_3$ und BaS besteht. Rammelsberg. S_2Cl_2 bildet unter Abscheidung von Schwefel BaS_5O_6. Spring (*Ber.* **6**, (1873) 1108). Auch verd. H_2SO_4 bewirkt bei der Zers. die Entstehung von $H_2S_5O_6$. $CuSO_4$ bildet eine Lsg. von CuS_4O_6, welche sich schnell zersetzt. Chancel u. Diacon (*Compt. rend.* **56**, 710; *J. B.* **1863**, 150). — Wl. in Wasser, Rose; löst sich bei Zimmertemp. in etwa 480 T. H_2O. Autenrieth u. Windaus (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 295).

		Curtius.
Ba	51.31	51.52
2S	23.97	24.09
3O	17.95	
H_2O	6.75	6.74
BaS_2O_3,H_2O	99.98	

		Rose.	Letts.
BaO	57.33	57.24	56.93
S_2O_2	35.93	36.03	35.85
H_2O	6.74	6.73	6.70
BaS_2O_3,H_2O	100.00	100.00	99.48

	Berechnet von Curtius.	Letts. getrocknet bei 100°.	Curtius.
Ba	55.06	54.9	55.18
2S	25.68	25.5	25.57
3O	19.26		
BaS_2O_3	100.00		

O. *Baryumdithionat.* BaS_2O_6. — Darst. Vgl. Bd. I, 1, S. 595, unten. Stas (*Atomgew. u. Proport.* **117**) behandelt das MnO_2 vorher mit sd. verd. H_2SO_4 und H_2O, kühlt darauf während des Einleitens des SO_2 auf 0° ab und verwendet BaS zur Zers. des MnS_2O_6. — Kristallisiert bei höherer Temp. mit 2 Mol., bei höchstens 5° mit 4 Mol. H_2O. Ashley (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 22, 259; *C.-B.* **1906**, II, 1356) erhielt stets nur das Dihydrat.

a) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Glänzende, rhombische Kristalle. Heeren (*Pogg.* **7**, (1826) 172). Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.9343 : 1 : 1.4030. β = 110°37'. Beobachtete Formen: b{010}, c{001}, ϱ{201̄}, q{011}, r{101̄}, s{221̄}, n{120}, o{111̄}, x{722}, z{72̄2}. Wechselnder Habitus; ϱ und z häufig groß ausgebildet. (001) : (1̄01) = *71°28'; (001) : (201̄) = 88°49'; (201̄) : (001̄) = 91°11'; (011) : (010) = 37°18'; (011) : (001) = 52°42'; (120) : (010) = 29°46'; (11̄1̄) : (001̄) = 76°15'; (111̄) : (101̄) = 41°32'; (111̄) : (011̄) = 47°48'; (221̄) : (001̄) = 89°0'; (72̄2) : 111̄) = 37°0'; (72̄2) : (010) = 75°16'. Vollkommen spaltbar nach c). v. Lang (*Ber. Wien Akad.* **45**, (1862) 27). Rammelsberg (*Handb.* **1881**, I, 478). Luftbeständig; verknistert beim Erhitzen stark und zersetzt sich. Welter u. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* **10**, (1819) 312; *Schw.* **29**, (1820) 182). Fluoresziert in Röntgen- und Becquerelstrahlen. Bary (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). — D.[13.5] 4.536. Baker (*Chem. N.* **36**, 203; *J. B.* **1877**, 211). — Löst sich bei 8.14° in 7.17, Gay-Lussac, bei 18° in 4.04, bei 100° in 1.1, Heeren, bei 102°, dem Sdp. der gesättigten Lsg., in 0.994 T.

H_2O. BAKER. Unl. in Alkohol. HEEREN. Lösungswärme in 400 Mol. H_2O = —6.93 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, 165; *J. B.* **1878**, 83). — Durch Natriumamalgam bildet sich in der wss. Lsg. $BaSO_3$. OTTO (*Ann.* **147**, 187; *J. B.* **1868**, 152). — Die Ggw. von 2 Mol. H_2O in der Verb. wurde von GAY-LUSSAC u. WELTER konstatiert, von HEEREN bestätigt.

b) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Monoklin. a : b : c = 1.2215 : 1 : 1.1272; β = 94°16'. Beobachtete Formen: o {111}, o' {$\bar{1}$11}, w {112}, p {110}, q {011}, r {101}, a {100}, c {001}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *101°14'; (100) : (001) = *85°44'; (101) : (001) = *40°24'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 96°42'; (111) : (001) = 53°39'; ($\bar{1}$11) : (001) = 57°19'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 77°6'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 81°16'. Spaltbar nach p. MARIGNAC. RAMMELSBERG (*Handb.* **1881**, I, 479). D. 3.142, TOPSÖE; D.[24.5] 3.05, CLARKE u. STEPHAN (*Ber.* **12**, 1398; *J. B.* **1879**, 30). — Verwittert schnell unter Abgabe von 2 Mol. H_2O und verwandelt sich in der Hitze ohne zu schmelzen oder seine Form zu verändern in $BaSO_4$. — Enthielt 81.37% BaS_2O_6, demnach 18.63% H_2O, was auf obige Formel paßt. HEEREN.

P. *Baryumtrithionat.* $BaS_3O_6,2H_2O$. — B. vgl. Bd. I, 1, S. 599 und BaS_5O_6. — Entsteht auch bei der Einw. von S_2Cl_2 auf $BaSO_3$. SPRING (*Ber.* **6**, (1873) 1108). — Wss. $H_2S_3O_6$ gibt mit $Ba(OH)_2$-Lsg. einen Nd., welcher in HNO_3 oder in einem Ueberschuß von W. löslich ist. LANGLOIS, Literatur vgl. Bd. I, 1, S. 599. — Man sättigt die wss. Lsg. von $H_2S_3O_6$ mit $BaCO_3$ und fällt mit einer großen Menge von absol. Alkohol. — Glänzende Blättchen, deren Lsg. sich unter Abscheidung von $BaSO_4$ schnell zersetzt. KESSLER (*Pogg.* **74**, 250; *J. B.* **1847 u. 1848**, 376).

		KESSLER.
BaO	41.96	47.87
S	26.28	26.22
O	21.90	
H_2O	9.86	
$BaS_3O_6,2H_2O$	100.00	

Q. *Baryumtetrathionat.* BaS_4O_6 *mit* 2 *bzw.* 3 *Mol.* H_2O. — Wird zuweilen bei der Darst. von BaS_5O_6 erhalten. — 1. Setzt man zu in W. suspendiertem BaS_2O_3 Jod hinzu, so tritt Lsg. ein, worauf die Fl. später unter Abscheidung von BaS_4O_6 zu einem Kristallbrei gesteht. Diesem entzieht man das entstandene BaJ_2 sowie überschüssiges J durch A. und kristallisiert den Rückstand durch Auflösen in wenig W. und Verdunstenlassen oder durch Fällen mit A. um. FORDOS u. GÉLIS (*Compt. rend.* **15**, (1842) 920). — 2. Man fügt zu der wss. Lsg. von $H_2S_4O_6$ die äquivalente Menge Baryumacetat und fällt mit Alkohol. KESSLER (*Pogg.* **74**, 249; *J. B.* **1847 u. 1848**, 376). — 3. Entsteht in Lsg. beim Schütteln von Wackenroder'scher Fl. mit einem Ueberschuß von $BaCO_3$. Diese Lsg. tropft man, noch ehe Zers. eintritt, in absol. A., wo jeder Tropfen einen kristallinischen Nd. hervorbringt. In wenig W. zu lösen und nochmals mit A. zu fällen. CURTIUS u. HENKEL (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 141). — 4. Man versetzt konz. Wackenroder'sche Lsg. mit soviel $Ba(OH)_2$, daß dieselbe dadurch zur Hälfte neutralisiert wird; es fällt sofort ein Nd. von S und $BaSO_4$ aus, welchen man am nächsten Tage abfiltriert. Das Filtrat scheidet im Vakuum zunächst noch S aus, worauf etwa nach zwei bis drei Wochen ein Anschuß von BaS_4O_6 erhalten wird, aus dessen Filtrat später die Ba-Salze höherer Polythionsäuren kristallisieren. LEWES (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 71; *auch Chem. N.* **43**, (1881) 41). — 5. Durch Oxydation von BaS_2O_3 mit Persulfat. MARSHALL (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 396; *J. B.* **1897**, 521).

Große Tafeln, KESSLER, luftbeständige, schöne, wasserhelle Kristalle. FORDOS u. GÉLIS. Seideglänzende, kristallinische Masse. Die Abwesenheit von Thiosulfat erkennt man an der hellgelben Färbung des Nd. mit $AgNO_3$; bei Ggw. von BaS_2O_3 ist der Nd. schwarz. Beimengungen von Thiosulfat können durch Lösen in wenig

W., worin BaS_2O_3 unl. ist, und erneutes Fällen mit A. beseitigt werden. CURTIUS u. HENKEL. — Der Wassergehalt wird allgemein zu 2 Mol. angegeben, nur LEWES fand in seinem Präparat 3 Mol. H_2O. Nach dem Aufbewahren im Vakuum über konz. H_2SO_4 hält die Verb. nur noch 1 Mol. H_2O zurück. PLESSY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, 162; *J. B.* **1847** u. **1848**, 374). — Die Zers. tritt bei 100 bis 110° ein. CURTIUS u. HENKEL. Bei Erhitzen entsteht W., S und SO_2, während $BaSO_4$ zurückbleibt. FORDOS u. GÉLIS. — Sll. in k. W., dagegen fast unl. in A., welcher auch beim Kochen nur wenig aufnimmt. Geringe Mengen der Lsg. können bei schnellem Erhitzen bis zu einem Punkte eingedampft werden, bei welchem sie durch Abkühlung vollkommen strahlig kristallinisch erstarren. Bei nur wenig längerem Erhitzen tritt momentane Zers. unter Abscheidung von S und Entw. von SO_2 ein. CURTIUS u. HENKEL.

			CURTIUS u. HENKEL.		Ber. FORDOS u. GÉLIS.	LUDWIG bei 40°.	SOBRERO u. SELMI.	
Ba	137	34.51	34.11	BaO	38.50	38.08	38.74	38.65
4S	128	32.24	32.47	4S	32.25	32.46	32.83	32.68
6O	96	24.18	23.53	5O	20.16		19.31	19.55
$2H_2O$	36	9.07	9.89	$2H_2O$	9.09		9.12	9.12
$BaS_4O_6,2H_2O$	397	100.00	100.00	$BaS_4O_6,2H_2O$	100.00		100.00	100.00

	Berechnet für $BaS_4O_6,3H_2O$	LEWES Gefunden.	
Ba	33.0	32.8	33.2
S	30.8	31.2	30.1

SOBRERO u. SELMI (*Ann. Chim. Phys.* [3] **28**, (1850) 210). Bei der Oxydation erhielten FORDOS u. GÉLIS auf ein At. Ba, welches in der Verb. vorhanden ist, 4 Mol. H_2SO_4.

R. *Baryumtetrapentathionat.* BaS_4O_6,BaS_5O_6, *mit* 6 *oder* 7 *Mol.* H_2O. — Aus der mit $BaCO_3$ neutralisierten wss. Lsg. von $H_2S_5O_6$ wird auf Zusatz von A. häufig eine Verb. gefällt, welche zur Oxydation weniger als 20 At. Cl bedarf und welche beim Glühen weniger $BaSO_4$ hinterläßt als BaS_5O_6; FORDOS u. GÉLIS sehen hierin ein Gemenge von BaS_4O_6 und BaS_5O_6. LUDWIG erhält die Verb. $BaS_4O_6,BaS_5O_6,6H_2O$ durch Neutralisation einer wss. Lsg. von $H_2S_5O_6$ mit $BaCO_3$ bis zur Hälfte, Einengen unter Abschluß der Luft, Entfernen des ausgeschiedenen S und $BaSO_4$ und Kristallisierenlassen; jedoch kristallisiert später auch BaS_4O_6 aus. — Die Doppelverbindung bildet farblose, glänzende, verfilzte, sehr feine platte Nadeln, die nach einmaligem Umkristallisieren noch sauer reagieren. Ll. in W., aus dieser Lsg. durch das doppelte Vol. absol. A. nicht fällbar. LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] **51**, 264; *J. B.* **1847** u. **1848**, 375). Auch ein von KESSLER (*Pogg.* **74**, 260; *J. B.* **1847** u. **1848**, 375) durch Vermischen einer wss. Lsg. von $H_2S_5O_6$, D. 1.47, mit Baryumacetat und Fällen mit A. erhaltener Körper gehört hierher. Ein ähnlicher Körper kristallisierte aus der Mutterlauge der Darst. von $BaS_4O_6,3H_2O$ nach LEWES.

	Berechnet von KESSLER.	KESSLER.	LUDWIG (bei 40°).
BaO	34.81	34.61	35.43
S	32.71	32.79	34.08
O	18.17		
H_2O	14.31		
$BaS_4O_6,BaS_5O_6,7H_2O$	100.00		

LUDWIG nimmt 6 Mol. H_2O an (ber. 35.49 % BaO, 33.46 % S).

S. *Baryumpentathionat.* $BaS_5O_6,2H_2O$. — B. aus BaS_2O_3 vgl. bei diesem. — 1. Man neutralisiert frisch bereitete, wss. Lsg. von $H_2S_5O_6$ mit $BaCO_3$ und fällt das Filtrat, welches sich nicht unzersetzt einengen läßt, mit Alkohol. Der Nd., welcher stets einige % A. einschließt, kann durch Auflösen in W. und Fällen mit alkoholhaltigen Ae. gereinigt werden, ist aber auch bei Anwendung von frisch dargestellter $H_2S_5O_6$ häufig schon durch BaS_4O_6 verunreinigt; durch wiederholtes Auflösen und Fällen würde er schließlich vollständig in BaS_4O_6 und sogar in BaS_3O_6 übergehen, ebenso durch Aufbewahren der wss. Lsg. FORDOS u. GÉLIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **22**, 66; *J. B.* **1847** u. **1848**, 375); LENOIR (*Ann.* **62**, 253; *J. B.* **1847** u. **1848**, 375). — 2. Aus der Mutterlauge der

Darst. von $BaS_4O_6.3H_2O$ nach LEWES (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 72; auch *Chem. N.* **43**, (1881) 41), kristallisiert im Vakuum anfangs ein Gemisch von BaS_4O_6 und BaS_5O_6, später letzteres allein. LEWES. — Dünne, rechtwinklige Platten mit Abstumpfung. LEWES. Wasserhelle, seidenglänzende Prismen des tetragonalen Systems, die sich in der Fl. in größere, deutlich ausgebildete Kristalle verwandeln. LENOIR. Die Nadeln sind kürzer als diejenigen des BaS_4O_6, denen sie im übrigen gleichen. FORDOS u. GÉLIS.

Entwickelt beim Erhitzen im Röhrchen S, SO_2 und H_2S, der eingeschlossene Alkohol entweicht z. T. als $(C_2H_5)_2S$; es hinterbleiben 54 % $BaSO_4$; ber. 54.33 %. FORDOS u. GÉLIS; LENOIR. Zersetzt sich in trockenem Zustande wenig über 100° nach: $BaS_5O_6,3H_2O = BaSO_4 + SO_2 + 3S + 3H_2O$. LEWES. Ll. in W., fällbar durch Alkohol. FORDOS u. GÉLIS. Ll. in k. Wasser. LEWES. Die wss. Lsg. trübt sich beim Aufbewahren, scheidet S, häufig auch $BaSO_4$ ab und nimmt den Geruch nach SO_2 an. Fällt man die bereits veränderte Lsg. mit A., so erhält man Ndd., welche zur Oxydation um so weniger Cl verbrauchen, je länger die Lsg. aufbewahrt worden war; sie enthält schließlich neben SO_2 und H_2SO_4 nur BaS_3O_6. Beim Kochen entwickelt die wss. Lsg. große Mengen von SO_2. Die unveränderte Verb. erleidet durch Cl Oxydation nach: $BaS_5O_6 + 10H_2O + 20Cl = BaSO_4 + 4SO_3 + 20HCl$. Jod reagiert nicht. — $KMnO_4$ wird nur in stark saurer Lsg. reduziert. FORDOS u. GÉLIS. Konz. KOH zersetzt die Lsg. in Thiosulfat und Sulfit, wobei auch S frei wird. $AgNO_3$ gibt einen gelben Nd., der beim Stehen dunkler, schließlich schwarz wird. Ammoniakalisches $AgNO_3$ fällt violettbraun; auch diese Fällung schwärzt sich beim Stehen oder Erhitzen. — $HgNO_3$ fällt citronengelb; die Farbe geht beim Stehen mit einem Ueberschuß des Fällungsmittels in weiß oder grünlichweiß über. $HgCl_2$ fällt anfangs weiß, die Fällung wird beim Stehen gelblich. LEWES.

		LENOIR.
BaO	35.64	35.06
5S	37.32	36.11
5O	18.65	17.80
$2H_2O$	8.39	8.10
$BaS_5O_6,2H_2O$	100.00	97.07

Die Verb. von LENOIR enthielt außerdem noch 2.93 % Alkohol, jedenfalls als Verunreinigung. Bereits WACKENRODER (*Arch. Pharm.* [2] **47**, (1846) 272; **48**, (1846) 140) hatte durch Fällung einer wss. Lsg. von $H_2S_5O_6$ mit $Ba(OH)_2$ einen Nd. erhalten, welcher 1 Mol. BaO auf 1 At. S enthielt.

T. BaS_6O_9. — Soll angeblich aus einer Lsg. von 3 Mol. BaS_2O_3 und 2 Mol. J nach mehrtägigem Stehen auskristallisieren. MAUMENÉ (*Compt. rend.* **89**, 422; *J. B.* **1879**, 204).

U. *Baryum- und Ammoniumbaryumsalze der Schwefelstickstoffsäuren.* — *Uebersicht:* a) Ammoniumbaryumnitrilosulfat (?), S. 52. — b) Ammoniumbaryumimidosulfit, $Ba(SO_2NHSO_2NH_4)_2$, S. 52. — c) Baryumimidosulfat. α) $Ba_3N_2(SO_3)_4,5H_2O$, S. 53. — β) $HN(SO_3)_2Ba,H_2O$, S. 53. — d) Ammoniumbaryumimidosulfat. α) $(NH_4)Ba_4N_3(SO_3)_6,3H_2O$, S. 53. — β) $(NH_4)_2Ba_5N_4(SO_3)_8,8H_2O$, S. 54. — γ) $NH_4BaN(SO_3)_2$, S. 54. — e) Baryumamidosulfat. $Ba(SO_3NH_2)_2$, S. 54. — f) Baryumhydroxylamindisulfat. α) Normales $Ba_3(NS_2O_7)_2$, 4 und $8H_2O$, S. 54. — β) Zweidrittel gesättigtes, $BaHNS_2O_7$, S. 54. — g) Baryumhydroxylaminmonosulfat. α) Ba : (N OH).$SO_3)_2$: Ba,H_2O, S. 54. — β) Ba : (NH(OH), $SO_3)_2$,H_2O, S. 55. — h) Baryumnitrososulfat, S. 55.

a) *Ammoniumbaryumnitrilosulfat?* — Wird durch $N(SO_3NH_4)_3$ aus der Lsg. von Ba-Salzen als weißer, kristallinischer Nd. gefällt, welcher sich häufig schon beim Trocknen zersetzt, dabei verzischt, freie H_2SO_4 bildet und das Papier, auf dem er liegt verkohlt. Wl. in k. Wasser. Enthält 35.9 bis 36.3 % BaO und 20.8 bis 21.4 % Schwefel. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 471). — Aus $Ba(NO_2)_2$ und SO_2 entstehen kristallisierbare Salze, welche sich beim Erhitzen unter Abgabe von NH_3 zersetzen; dieselben waren für genauere Untersuchung zu unbeständig. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 478).

b) *Ammoniumbaryumimidosulfit.* $Ba(SO_2NHSO_2NH_4)_2$. — Die bei der Darst. von Ammoniumimidosulfit erhaltene orangefarbene M. (vgl. Bd. I, 1,

S. 678) wird in W. gelöst und mit soviel $Ba(OH)_2$-Lsg. versetzt, als dem unzersetzten Ammoniumimidosulfit entspricht; hierauf wird filtriert und das Filtrat im Exsikkator verdunstet. — Glimmerähnliche Kristalle, löslich in W.; die Lsg. wird durch $Ba(OH)_2$ gefällt; beim Erhitzen derselben mit KOH entwickelt sich NH_3. DIVERS u. OGAWA (*J. Chem. Soc.* 79, (1901) 1102).

	Berechnet.	DIVERS u. OGAWA. Gefunden.
Ba	29.85	29.94
S	27.89	26.90

c) *Baryumimidosulfat.* α) $Ba_3N_2(SO_3)_4,5H_2O$. — Man fällt eine Lsg. von $NaN(SO_3Na)_2$ mit einem Ueberschuß von $BaCl_2$, löst den meist Na-haltigen Nd. nach dem Filtrieren in verd. HNO_3 und fällt ihn schnell wieder mit $Ba(OH)_2$-Lsg. aus. — Sich zusammenballender, sehr voluminöser Nd., der auch auf Thon Feuchtigkeit zurückhält und daher, selbst im Exsikkator, schwer getrocknet werden kann. In sehr dünner Schicht läßt sich in trockener Luft jedoch sämtliche Feuchtigkeit entfernen, wobei sogar geringe Verwitterung eintritt. Verliert das Kristallwasser langsam bei 115° — bei 100°. BERGLUND (*Bull. soc. chim.* [2] 25, (1876) 455) —, u. Mk. lange, dünne Nadeln. Wl. in W. mit alkal. Rk.; wird durch Lsgg. von Alkalikarbonaten etwas zersetzt. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 964; *J. Chem. Soc.* 69, (1896) 1622).

		BERGLUND.	
Ba	48.41	48.32	48.38
N	37.69	37.30	37.37
SO_3	3.30	3.07	3.29
H_2O	10.60		10.00
$Ba_3N_2(SO_3)_4.5H_2O$	100.00		99.04

	Berechnet.	DIVERS u. HAGA. Gefunden.
Ba	48.38	47.91
N	3.29	3.31
S	15.08	15.04

β) $HN(SO_3)_2Ba,H_2O$. — Man versetzt die Verb. α) mit etwas weniger H_2SO_4, als zur Ausfällung von ein Drittel des Ba notwendig ist, filtriert und läßt im Exsikkator kristallisieren. — Kleine, glänzende, rhombische Kristalle, mäßig löslich in Wasser. In trockener Luft beständig, an gewöhnlicher Luft hydrolysiert es bei 140°; bei schnellem Erhitzen zersetzt es sich plötzlich unter Gasentw. — Reagiert sauer gegen Lackmus, aber neutral gegen Methylorange. Mit MgO entsteht in w. Lsg. ein Doppelsalz. DIVERS u. HAGA; BERGLUND. — Wahrscheinlich identisch mit einem von WORONIN (*Répert. chim. appl.* 2, 452; *J. B.* 1860, 80) erhaltenen, von diesem als neutrales sulfaminsaures Baryum bezeichneten Körper.

		BERGLUND.	
Ba	41.52	41.30	41.33
NH	4.55	4.55	4.63
SO_3	48.48	48.61	47.98
H_2O	5.45	5.54	6.06
$HN(SO_3)_2Ba,H_2O$	100.00	100.00	100.00

	Berechnet.	DIVERS u. HAGA. Gefunden.	
Ba	41.51	41.67	41.65
S	19.39	19.51	

d) *Ammoniumbaryumimidosulfat.* α) $(NH_4)Ba_4N_3(SO_3)_6,3H_2O$. — Durch Fällen von $HN(SO_3.NH_4)_2$ mit ammoniakalischem $BaCl_2$. Man wäscht mit luftfreiem k. W., darauf mit A. aus. Entwickelt beim Erhitzen auf 160° $(NH_4)_2SO_3$ und hinterläßt $BaSO_4$; konz. H_2SO_4 entwickelt erst beim Erwärmen SO_2. — Löst sich etwas in Wasser. JAQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, (1843) 304). — Die wahre Zus. wurde erst von DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 966) erkannt.

	DIVERS u. HAGA. Berechnet.	JAQUELAIN. Gefunden.
Ba	47.99	48.26
N	4.90	4.97
S	16.81	16.81
H	0.88	0.88

β) $(NH_4)_2Ba_5N_4(SO_3)_8,8H_2O$. — Man fällt eine Lsg. von $HN(SO_3)_2(NH_4)_2$ mit $Ba(OH)_2$. Der anfangs gelatinöse Nd. wird bald körnig. DIVERS u. HAGA.

	Berechnet.	DIVERS u. HAGA. Gefunden.
Ba	43.88	43.84
S	16.40	16.53
N	5.38	5.27

γ) $NH_4BaN(SO_3)_2$. — Man fällt eine Lsg. von $(NH_4)_3N(SO_3)_2$ mit soviel $BaCl_2$ daß noch gerade ein Nd. entsteht. Wl. in Wasser. DIVERS u. HAGA. — Enthielt 41.87% Ba; ber. 41.64%.

e) *Baryumamidosulfat.* $Ba(SO_3NH_2)_2$. — Man kocht Ammonium- oder Baryumimidosulfat mit W. so lange, bis die Rk. stark sauer ist, was besonders bei dem Ba-Salz schnell eintritt, übersättigt sodann mit $Ba(OH)_2$, kocht noch eine Zeitlang, filtriert, fällt das überschüssige Ba mit CO_2, filtriert abermals und dampft schließlich stark ein. Das Filtrat kristallisiert nach längerem Stehen in wasserfreien, langen, seideglänzenden Nadeln. BERGLUND (*Ber.* 9, (1876) 1896). — Schöne, längliche, zll. Prismen; ein Gew.-T. derselben löst sich in drei Gew.-T. H_2O. LINDBOM (*Lunds Universitets Årskrift* 13; *Bull. soc. chim.* [2] 29, (1878) 425). — Zersetzt sich beim Erhitzen nach: $3Ba(SO_3NH_2)_2 = 3BaSO_4 + HN(SO_3NH_4)_2 + NH_3 + NS + N$. DIVERS u. HAGA (*Chem. N.* 74, 277; *J. B.* 1897, 542). Die wss. Lsg. kann ohne Zers. längere Zeit, sogar unter Zusatz von HCl, gekocht werden. Die feste Verb. ist bei 200° noch unverändert. BERGLUND.

	Berechnet von BERGLUND.	BERGLUND.		LINDBOM. Gefunden.		
Ba	41.64	41.30	41.35	40.94	41.35	
NH_2	9.73	9.30	9.40	9.71	9.40	9.30
SO_3	48.63	48.09				
$Ba(SO_3NH_2)_2$	100.00	98.69				

f) *Baryumhydroxylamindisulfat.* α) *Normales.* $Ba_3(NS_2O_7)_2$, *mit* 4 *bzw.* 8 *Mol.* H_2O. — Man fällt die Lsg. von $Na_3(NS_2O_7)$ mit einem Ueberschuß von $Ba(OH)_2$ oder $BaCl_2$, wäscht aus, löst die Fällung unter Umrühren in der notwendigen Menge HCl, filtriert die trübe Lsg., welche neutral reagiert, an der Saugpumpe und läßt sie direkt in eine w. Lsg. von $Ba(OH)_2$ hineinlaufen. Der so erhaltene Nd. wird mit gut ausgekochtem W. ausgewaschen. Er ist anfangs voluminös, wird aber bald dichter und mikrokristallinisch, sieht jedoch mit bloßen Auge betrachtet amorph aus. — Unl. in W., löslich in NH_4Cl-Lsg. Wird in der Kälte durch Na_2CO_3- oder Ammoniumkarbonatlsg. völlig zersetzt. Bei trockenem Erhitzen zersetzt es sich plötzlich unter Gasabgabe und Hinterlassung von $BaSO_4$; bei gewöhnlicher Temp. verliert es an trockener Luft sämtliches W., besonders leicht bei 110°. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 559).

	Ber. mit $4H_2O$	DIVERS u. HAGA. Gefunden.	Ber. mit $8H_2O$	DIVERS u. HAGA. Gefunden.
Ba	47.62	47.50	43.96	43.74
S	14.83	14.80	13.69	13.46

β) *Zweidrittel gesättigtes.* $BaHNS_2O_7$. — Wird in Lsg. erhalten durch Zusatz der ber. Menge H_2SO_4 zu α). Die Lsg. reagiert deutlich sauer; da sie ziemlich leicht hydrolysiert, so kann die feste Verb. durch Verdunsten nicht erhalten werden. DIVERS u. HAGA

g) *Baryumhydroxylaminmonosulfat.* α) $Ba:(N(OH).SO_3)_2:Ba,H_2O$. — Sulfazidinsaures Baryum von FRÉMY; Sulfhydroxylaminsaures Baryum von CLAUS. — $Ba(OH)_2$-Lsg. bringt in einer Lsg. der freien Säure erst eine Fällung hervor, wenn die Rk. alkal. wird. CLAUS (*Ann.* 158, (1871) 87). — Darst. vgl. bei der analogen K-Verb., Bd. II, 1, S. 81. — Weißer, kristallinischer Nd., wl.

in W., von alkal. Reaktion. Verpufft beim Erhitzen unter Entw. von NH_3 und Sauerstoff. Frémy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, (1845) 450). Auch Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 763).

	Berechnet.	Divers u. Haga. Gefunden.
Ba	53.31	53.13
HNO	12.06	12.02
S	12.45	12.41

β) $Ba:(NH(OH).SO_3)_2,H_2O$. — Man versetzt $Ba:(N(OH).SO_3)_2:Ba,H_2O$ mit soviel H_2SO_4, daß die Hälfte des Ba als $BaSO_4$ ausfällt; hierbei tritt neutrale Rk. ein. Das Filtrat wird über H_2SO_4 verdunstet. — Kleine, harte, glänzende tafelförmige Kristalle, zuweilen kleine Prismen. Sll. in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100° plötzlich lebhaft unter Gasentw. zu $BaSO_4$. Divers u. Haga.

	Berechnet.	Divers u. Haga. Gefunden.	
Ba	36.15	36.27	35.53
NHOH	16.88		16.50
S	16.88	16.84	16.49

h) *Baryumnitrososulfat.* — Man fällt eine Lsg. des K-Salzes mit einer konz. Lsg. von $Ba(OH)_2$. — Löslich in Wasser. Zersetzt sich, wenn auf einem Thonteller von der Mutterlauge getrennt, beim Versetzen mit HCl unter Aufschäumen und B. von $BaSO_4$. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* 47, (1885) 364).

Baryum und Selen.

A. *Baryumselenid.* BaSe. — Hinterbleibt beim Glühen von $BaSeO_4$ in Wasserstoff. Berzelius (*Pogg.* 32, (1834) 11). Fabre (*Compt. rend.* 102, (1886) 1469) reduziert bei 200° getrocknetes $BaSeO_4$ bei dunkler Rotglut in H. — Weiße, in W. lösliche Masse. Berzelius. Wird an der Luft schnell rötlich. Nach Belichtung nicht phosphoreszierend. Wl. in Wasser. — Bildungswärme aus BaO (wasserfrei) und H_2Se (gasförm.): 10.13 Kal.; Aequival. Lösungswärme in verd. HCl bei 15° 16.95 Kal. Fabre.

		Fabre.
Ba	63.52	63.08
Se	36.48	36.23
BaSe	100.00	99.31

B. *Baryumpolyselenid.* — Kaliumpolyselenid gibt in der wss. Lsg. von Ba-Salzen einen fleischroten Nd., aus welchem durch Säuren Se abgeschieden wird und welcher bei Rotglut kein Se verliert. Berzelius.

C. *Baryumselenit.* a) *Normales.* $BaSeO_3$; *wasserfrei und mit* 1 *Mol.* H_2O. — 1. Bei der Fällung von $BaCl_2$ durch eine gesättigte Lsg. von K_2SeO_3 erhält man $BaSeO_3$ als wahrscheinlich wasserfreies, weißes Pulver, welches Lackmus nicht bläut und bei der Schmelztemperatur des Glases noch nicht schmilzt. Löslich in wss. H_2SeO_3, HCl und HNO_3. Berzelius. — 2. Eine wss. Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ trübt sich auf Zusatz von $NaHSeO_3$ und scheidet $BaSeO_3.H_2O$ als weißen, seidenglänzenden Kristallniederschlag ab, worauf aus der Mutterlauge beim Einengen ein Anschuß von b) erhalten wird. — Sternförmig geordnete und schief abgestutzte, dünne, mikroskopische Prismen. Luftbeständig, wl. in Wasser. Nilson (*Research. of the salts of selenious acid, Upsala* 1875, 39). — 3. Hinterbleibt beim Glühen von $BaSeO_4$, vgl. dieses.

	Berechnet von Kraut.	Berzelius 1).		Berechnet von Kraut.	Nilson 2).	
BaO	57.96	57.93	BaO	54.25	53.36	52.09
SeO_2	42.04	42.07	SeO_2	39.37	38.00	39.79
			H_2O	6.38		
$BaSeO_3$	100.00	100.00	$BaSeO_3,H_2O$	100.00		

b) *Saures.* $BaSe_2O_5$ (*Pyroselenit*). — Durch Auflösen von $BaCO_3$ in einer wss. Lsg. von H_2SeO_3. Enthält die Lsg. keine überschüssige H_2SeO_3, so liefert sie bei freiwilligem Verdunsten eine undurchsichtige, weiße, körnige Kristallmasse; bei Ggw. eines kleines Ueberschusses von H_2SeO_3 erhält man beim Abdampfen runde Kristallkörner von konzentrisch strahligem Gefüge. Berzelius. Die Lsg. von 1 Mol. $BaCO_3$ in 2 Mol. sd. wss. H_2SeO_3 liefert bei 40° bis 50° feine, atlasglänzende, vierseitige Nadeln, swl. in k., leichter in h. Wasser. Nilson. NH_3 fällt aus der Lsg. die Verb. a). Berzelius. — Auch bei Anwendung von 4 Mol. H_2SeO_3 auf 1 Mol. BaO wurde kein säurereicheres Salz erhalten. Nilson.

	Berechnet von Kraut.	Berzelius.	Nilson.
BaO	40.80	40.48	40.39
$2SeO_2$	59.20		58.31
$BaSe_2O_5$	100.00		98.70

D. *Baryumselenat.* $BaSeO_4$. — 1. Durch Fällung analog $BaSO_4$ als weißes, amorphes Pulver, von D.[20] 4.67. Schafarik. So dargestellt reißt es bei der Fällung in noch höherem Grade als $BaSO_4$ lösliche Fremdsalze mit nieder. H. Rose (*Pogg.* **113**, 481; *J. B.* **1861**, 827). — 2. Man schmilzt ein Gemenge von Na_2SeO_4 und $BaCl_2$ unter Zugabe von wenig NaCl zwei Stunden lang bei dunkler Rotglut und läßt dann sehr langsam erkalten. Zieht man die Schmelze mit W. aus, so hinterbleiben wohl ausgebildete Kristalle von 4 mm Länge und 1.5 mm Breite. Michel (*Bull. soc. chim.* [2] **49**, (1888) 29; *Compt. rend.* **106**, (1888) 878). Rhombisch. a : b : c = 0.8088 : 1 : 1.3060. Kombination von d {102}, q {011}, c {001}. (102) : (001) = *38°55′; (011) : (01$\bar{1}$) = 74°53. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der opt. Axen b. Michel. Wird bei schwacher Glühhitze nicht verändert, bei starkem Glühen wird es vollkommen in $BaSeO_3$ umgewandelt, welch letzteres bei Abwesenheit reduzierender Gase glühbeständig ist. Pettersson (*Z. anal. Chem.* **12**, 287; *C.-B.* **1874**, 42). — H reduziert bereits bei dunkler Rotglut, bei welcher $BaSO_4$ noch unverändert bleibt, häufig unter Feuererscheinung zu BaSe, wobei die M. ihre äußere Form bewahrt. Berzelius (*Pogg.* **32**, (1834) 11). — CO reduziert bei Glühtemperatur unter B. von Se und $BaCO_3$. Stammer (*Pogg.* **82**, 135; *J. B.* **1851**, 307). — Wiederholtes Glühen mit NH_4Cl verwandelt in ein durch freies Se braun gefärbtes Gemenge von $BaCl_2$ und $BaSeO_3$. H. Rose (*Pogg.* **74**, 569; *J. B.* **1847 u. 1848**, 940). — Das gefällte $BaSeO_4$ ist in W. und verd. Säuren etwas leichter löslich als $BaSO_4$. Rose. 100 ccm H_2O lösen bei Siedetemp. 13.8, in der Kälte 11.8 mg. Pettersson. Das kristallisierte ist unl. in W. sowie in k. konz. HNO_3, langsam l. in h. konz. HNO_3. Michel. — H_2SO_4 zersetzt unvollständig, Berzelius; mäßig verd. HCl reduziert bei zehn Minuten langem Kochen völlig zu $BaSeO_3$. Pettersson. — Kaltes wss. Na_2CO_3 oder K_2CO_3 zersetzt innerhalb 24 Stunden vollständig. H. Rose (*Pogg.* **95**, (1855) 426; **113**, (1861) 484). Vgl. auch v. Gerichten (*Ann.* **168**, (1873) 215). — Enthielt 54.42 % BaO und 45.23 % SeO_3. Michel.

Baryum und Fluor.

A. *Baryumfluorid.* $BaFl_2$. — Entsteht als Nd. bei Zusatz von HFl zu einer wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ oder von NaFl zu einer solchen von $Ba(NO_3)_2$. Gay-Lussac u. Thénard. Vgl. jedoch bei BaFlCl. Nach Frémy (*Ann. Chim. Phys*

[3] 47, (1856) läßt es sich durch Doppelzersetzung nicht erhalten. — Man digeriert frisch gefälltes $BaCO_3$ mit überschüssiger wss. HFl und gießt die Fl., welche die unverbrauchte HFl sowie etwas $BaFl_2$ enthält, ab. BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 18). FRÉMY verwendet soviel HFl, das BaHFl (?) entsteht und calciniert diese Verb. — In mikroskopischen Kristallen erhält man $BaFl_2$ durch Fällen einer einprozentigen, sd. KFl-Lsg. mittels einer solchen von 18 g $BaCl_2,2H_2O$ in 500 g H_2O und halbstündiges Kochen. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 152; *J. B.* **1891**, 486). — Technische Darst. nach dem Verfahren von FELDMANN zur Darst. von $MgFl_2$ (vgl. bei Mg, *Verarbeitung der Rohmaterialien*). Wird auch durch Kochen von Kryolith mit wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ erhalten. FLEISCHER (*Titriermethode, Leipzig* 1871, 34).

Weißes Pulver; wird durch Abdampfen der wss. Lsg. als feinkörnige Kristallrinde, BERZELIUS, als kristallinisches, Würfelflächen zeigendes Pulver, SCHEERER u. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] 7, (1873) 67) erhalten. Amorphes $BaFl_2$ wird durch Schmelzen mit NaCl, KCl oder KFl nicht deutlich kristallinisch (vgl. jedoch BaFlCl). SCHEERER u. DRECHSEL. Beim Schmelzen mit $KHFl_2$ und KCl erhält man Oktaeder. POULENC (*Compt. rend.* **116**, 987; *J. B.* **1893**, 460). — D. 4.58. BÖDEKER. D. des gefällten und geglühten: 4.828. SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg* **1873**; *J. B.* **1879**, 31). — Bildungswärme usw.: $[Ba(OH)_2 aq,2HFl aq] = 32.30$ Kal. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **4**, 384; *J. B.* **1889**, 238). $^1/_2$BaO (1 Aeq. in 6 Liter) + HFl (1 Aeq. in 2 Liter) = $^1/_2BaFl_2$ (bei 11°) + 17.40 Kal.; $^1/_2Ba(OH)_2$ (fest) + HFl (Gas) = $^1/_2BaFl_2$ (fest) + H_2O (fest) + 35.70 Kal. GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 35; *Compt. rend.* **97**, 1483; *J. B.* **1883**, 166). — Das Spektrum der durch Röntgen- oder Kathodenstrahlen hervorgerufenen Fluorescenz reicht besonders weit ins Ultraviolett hinein. SCHUHKNECHT (*Ann. Phys.* [4] **17**, 717; *C.-B.* **1905**, II, 877). Ueber die Kathodoluminescenz des $BaFl_2$: WIEDEMANN u. SCHMIDT (*Wied. Ann.* **54**, 604; *Z. physik. Chem.* 18, 529; *J. B.* **1895**, 275). — Verändert sich nicht beim Glühen. Schmp. 1280°. RUFF u. PLATO (*Ber.* **36**, (1903) 2357). — Etwas löslich in Wasser, BERZELIUS. Ein Liter W. löst bei 18°, wie aus Leitfähigkeitsmessungen gefolgert wurde, 1.630 g $BaFl_2$. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **50**, 355; *C.-B.* **1905**, I, 200). Leitfähigkeit eines ccm-Würfels der gesättigten Lsg. bei 18° in reciproken Ohm: $\lambda \cdot 10^6 = 1530$. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44**, 197; *C.-B.* **1903**, II, 275). — Unl. in geschmolzenem $MnCl_2$, sowie in einer geschmolzenen Mischung von $MnCl_2$ und $BaCl_2$; desgl. in $MnBr_2$, MnJ_2 und in Mischungen von $MnBr_2$ mit $BaBr_2$ und von MnJ_2 mit BaJ_2. DEFACQZ (*Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 350). — Ll. in HCl, HNO_3 und wss. HFl, GAY-LUSSAC u. THÉNARD; beim Auflösen in HFl tritt nur Erwärmung ein, wenn das $BaFl_2$ auch SiO_2 enthält. BERZELIUS. Erhitzt man $BaFl_2$ mit einigen Tropfen HCl auf 230°, so entstehen kleine Säulen, welche Cl und Fl enthalten; vgl. BaFlCl. Erhitzt man es mit W. und HNO_3 auf 240°, so entstehen Hexaeder und Prismen einer Doppelverb. — Bleibt es unter W. wochenlang mit Gips in Berührung, so entstehen Kristalle von Schwerspat und Würfel von Flußspat. SCHEERER u. DRECHSEL. Beim Schütteln von $BaFl_2$ mit $CaCl_2$ in W. erfolgt fast quantitative Umsetzung zu $CaFl_2$ und $BaCl_2$. FOOTE u. MENGE (*Am. Chem. J.* **35**, 432; *C.-B.* **1906**, I, 1817). — Nach BERZELIUS entsprechen 100 T. $BaFl_2$ 87.47 T. BaO.

Baryum und Chlor.

Uebersicht: A. Baryumsubchlorid. BaCl, S. 58. — B. Baryumchlorid. a) Basisches $BaO,BaCl_2,5H_2O$, S. 58. — b) Normales, $BaCl_2$. I. Wasserfrei, S. 58. — II. Mit 1 Mol. H_2O, S. 60. — III. Mit 2 Mol. H_2O, S. 60. — IV. Lösung, S. 61. — C. Baryumhypochlorit (?), S. 65. — D. Baryumchlorit, $Ba(ClO_2)_2$, S. 65. — E. Baryumchlorat, $Ba(ClO_3)_2,H_2O$, S. 66. — F. Baryumperchlorat, $Ba(ClO_4)_2,3H_2O$, S. 67. — G. Baryumchlorid-Ammoniak, $BaCl_2,4NH_3$,

S. 68. — H. Baryumchlorid-Hydroxylamin, $BaCl_2,NH_2OH,2H_2O$, S. 68. — J. Baryumchlorat mit Baryumnitrat, S. 69. — K. Baryumchlorid-Schwefeltrioxyd, $BaCl_2,2SO_3$, S. 69. — L. Baryumdithionat mit Baryumchlorid, $BaS_2O_6,BaCl_2,4H_2O$, S. 69. — M. Baryumchlorofluorid, BaFlCl, S. 69.

A. *Baryumsubchlorid.* BaCl. — 1. Entsteht in fast theoretischer Stromausbeute bei der Elektrolyse von $BaCl_2$ im N-Strome bei 600°. HABER u. TOLLOCZKO (*Z. anorg. Chem.* 41, 407; *C.-B.* **1904**, II, 1365). Die Entstehung dieser Verb. ist die Ursache, daß bei der Elektrolyse von $BaCl_2$ kein metallisches Ba erhalten wird. — 2. Entsteht, wenn man in einem Eisenschiffchen $BaCl_2$ mit Ba auf etwa 850° erhitzt; das Ba kommt hierbei zum Schmelzen und wird von dem $BaCl_2$ aufgenommen. GUNTZ (*Compt. rend.* **136**, (1903) 749; *Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 490; *Ann. Chim. Phys.* [8] 4, (1905) 5). — U. Mk. homogene, braune, kristallinische M., welche mit Wasser H entwickelt. Schwierig in reinem Zustande erhältlich, denn wenn man es zwecks Entfernung von überschüssigem Ba schmilzt, so gibt es bei 1000° weitere Mengen von Ba ab, wobei im Vakuum schließlich $BaCl_2$ hinterbleibt. — Bildet eine Doppelverb. mit NaCl (vgl. diese). GUNTZ.

B. *Baryumchlorid.* a) *Basisches.* $BaO,BaCl_2,5H_2O$. — Man löst 200 g $BaCl_2$ in 500 ccm W. in der Siedehitze, entfernt die Flamme alsdann und trägt 30 g gut pulverisiertes $Ba(OH)_2$ ein; man schüttelt einige Zeit in der Wärme und filtriert durch einen Heißwassertrichter. Kristallisiert beim Erkalten frei von überschüssigem $Ba(OH)_2$. TASSILY (*Ann. Chim. Phys.* [7] 17, (1899) 53); ANDRÉ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 74; *Compt. rend.* 98, (1884) 572). — Eine bei Zimmertemperatur mit $BaCl_2$ und $Ba(OH)_2$ gesättigte wss. Lsg. wird mit gleichen Mol. $BaCl_2$ und $Ba(OH)_2$ bis zur Lsg. derselben erwärmt. Die beim Erkalten ausfallenden Ndd. haben sehr verschiedene Zus., doch läßt sich diese stets als Gemenge von $BaO,BaCl_2,5H_2O$ mit $BaO,9H_2O$ deuten. Im günstigsten Fall, als drei Mol. $BaCl_2$ und ein Mol. $Ba(OH)_2$ in möglichst wenig W. gelöst wurden, erhielt der Nd. 95.2% der basischen Verb. — Fettglänzende Blätter von salzig-ätzendem Geschmack (perlmutterglänzend, schwach doppelbrechend. TASSILY); wird durch W. zersetzt. Wird beim Erhitzen unter Verlust von W. zuerst matt, undurchsichtig, ohne seine Form zu verändern, und schmilzt in der Glühhitze zu einer klaren Fl., die dann unter Aufschäumen nochmals W. abgibt und schließlich fest wird. Der Wasserverlust beträgt bei 120° vier Mol. (die stets vorhandenen Beimengungen sind bei dieser Temp. bereits wasserfrei); das letzte Vol. entweicht erst bei sehr viel höherer Temp. — CO_2 greift das bei 120° entwässerte Salz fast gar nicht, in der Nähe der Glühtemperatur aber sehr schnell an; war dasselbe geschmolzen, so wird es durch CO_2 infolge seiner kompakten Beschaffenheit nicht mehr zersetzt. BECKMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 27, (1883) 126). — Löst sich in 2 Mol. verd. HCl unter Entw. von 18.5 Kal. TASSILY (*Compt. rend.* **122**, 812; *J. B.* **1897**, 760). Bildungswärme: $BaCl_2 + BaO + 5H_2O$ (fest) .... 39.2 Kal.; desgl. H_2O (flüss.) .... 32.2 Kal. TASSILY (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 53); ähnliche, ein wenig niedrigere Werte hatte ANDRÉ gefunden.

	ANDRÉ. Berechnet.	TASSILY. Gefunden.	ANDRÉ. Gefunden.
Ba	60.75	60.50	60.67
Cl	15.74	15.61 15.42	15.96

b) *Normales.* $BaCl_2$. I. *Wasserfrei.* α) *Darstellung.* — Ueber technische Darst. vgl. S. 2f. — 1. Erhitzt man BaO in gasförmigem Cl, so verwandelt es sich in $BaCl_2$, wobei die ber. Menge O in Freiheit gesetzt wird. DAVY. Bei einer Temp., welche der Rotglut nahe liegt, verwandelt es sich unter glänzender Feuererscheinung fast vollständig in $BaCl_2$, welches dabei zusammensintert. R. WEBER (*Pogg.* **112**, 619; *J. B.* **1861**, 147). — 2. Erhitzt man BaO im Strome von HCl, so verwandelt es sich schnell unter Feuer-

erscheinung mit rotem Lichte in geschmolzenes $BaCl_2$, wobei H_2O entweicht. Chevreuil (*Ann. Chim.* **84**, (1812) 285). Auch $BaSO_4$ wird beim Erhitzen mit gasförmiger HCl allmählich in $BaCl_2$ verwandelt; vgl. bei $BaSO_4$. Fl. wasserfreie HCl verwandelt gefälltes $BaCO_3$ ohne Gasentwicklung fast völlig in $BaCl_2$. Gore (*Phil. Mag.* [4] **29**, (1865) 541). Betropft man BaO mit wss. HCl, so bemerkt man im Dunkeln Leuchten. Heinrich. — 3. Beim Erhitzen von $BaSO_4$ oder $BaCO_3$ im S_2Cl_2-Strome bei Ggw. von überschüssigem Cl findet Ueberführung in $BaCl_2$ statt. Matignon u. Bourion (*Compt. rend.* **138**, 760; *C.-B.* **1904**, I, 1192). — Darst. von wasserhaltigem $BaCl_2$ vgl. unten.

β) Eigenschaften. — Weiß. Von bitterem, unangenehmem Geschmack und ekelerregender, scharf giftiger Wirkung. Schmp. 772°, Carnelley; 844°, Ramsay u. Eumorfopulos (*Phil. Mag.* [5] **41**, 360; *J. B.* **1896**, 329); 847°, Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 300; *J. B.* **1887**, 205); 921°, V. Meyer, Riddle u. Lamb (*Ber.* **27**, (1894) 3129); 960°, Ruff u. Plato (*Ber.* **36**, (1903) 2357); 915.6°, Mc Crae (*Wied. Ann.* **55**, 95; *J. B.* **1895**, 169); 950°, Arndt (*Z. Elektrochem.* **12**, 337; *C.-B.* **1906**, I, 1817); 965°, Haber u. Tolloczko (*Z. anorg. Chem.* **41**, 407; *C.-B.* **1904**, II, 1366). Die Schmelze erstarrt zu einer durchscheinenden Masse. — In Form einer Lsg. in eine Bunsenflamme eingespritzt, dissoziiert es nur teilweise, wie aus Spektralbeobachtungen zu schließen ist. Gouy (*Compt. rend.* **84**, 231; *Phil. Mag.* [5] **3**, 238; *Chem. N.* **35**, 107; *J. B.* **1877**, 182). — 0.01 g $BaCl_2$ verflüchtigen sich, in Perlenform in die Bunsenflamme eingeführt, 120 mal so schnell als die gleiche Menge NaCl. Norton u. Roth (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 155; *J. B.* **1897**, 19). — Leitet in geschmolzenem Zustande gut die Elektrizität. Hampe (*Chem. Ztg.* **11**, (1887) Nr. 54 ff.; *Ber.* **21**, (1888) 162 (Ref.)). Ueber die elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen $BaCl_2$ bei verschiedenen Tempp. vgl. Arndt (*Z. Elektrochem.* **12**, 337; *C.-B.* **1906**, I, 1816). Bei der Elektrolyse von schmelzflüssigem $BaCl_2$ (über dieselbe vgl. BaCl und Darst. von metallischem Ba, S. 7) in SiO_2-haltigen Gefäßen können anodische Störungen auftreten, da $BaCl_2$ das SiO_2 löst und an der Anode absetzt. Arndt u. Willner (*Ber.* **40**, (1907) 3025).

Spez. Leitfähigkeit der Lsg. in geschmolzenem $NaNO_3$, ausgedrückt in reziproken Ohm, nach Bogorodski (*J. russ. phys. Ges.* **37**, 760; *C.-B.* **1905**, II, 955):

Temp.	% $BaCl_2$: 1.17	1.98	6.14	9.12
350°	1.124	1.107	1.073	1.024
355°	1.143	1.128	1.093	1.052
360°	1.163			

D.⁰ 3.851, Quinke; D.¹⁷ 3.844, Favre u. Valson; 3.8, Richter; 3.82, Schiff; 3.856, Richards (*Z. anorg. Chem.* **6**, 89; *J. B.* **1894**, 582); 3.879, Schröder (*Ber.* **11**, (1878) 2131); 3.86 bis 4.156, Boullay. Karsten, Filhol u. Kremers fanden kleinere Zahlen (3.7 bis 3.75). — Die Mol.-Gew.-Best. in sd. $BiCl_3$ ergab den Wert 209.4; ber. für $BaCl_2$: 208.3. Rügheimer (*Ber.* **36**, (1903) 3033). — Bildungswärme: $(Ba,Cl_2) = 198.8$ Kal. Tommasi (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 858; *C.-B.* **1903**, II, 822). — $(Ba,Cl_2) = 194.25$ Kal.; $(Ba,Cl_2,2H_2O) = 201.25$ Kal.; $(BaCl_2,aq) = 2.07$ Kal.; $(Ba,Cl_2,aq) = 196.32$ Kal.; $(BaCl_2,2H_2O) = 7.00$ Kal.; $(Ba(OH)_2\,aq,2HCl\,aq) = 27.78$ Kal. Lösungswärme: $BaCl_2,2H_2O$ in 400 Mol. $H_2O = -4.93$ Kal. J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117); $BaCl_2,H_2O$ in 400 Mol. $H_2O = -1.10$ Kal.; $BaCl_2$ in 400 Mol. $H_2O = +2.07$ Kal. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, 1; *J. B.* **1878**, 89).

Wird beim Glühen unter Luftabschluß nur dann alkalisch, wenn dasselbe bis zum Schmelzen, Kraus (*Pogg.* **43**, 140; *Berzel. J. B.* **19**, 234), bis

zur Rotglut, MARIGNAC (*Ann.* **106**, 165; *J. B.* **1858**, 121) gesteigert wird. Nach dem Schmelzen an der Luft reagiert es alkalisch. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 137; *J. B.* **1859**, 2). Bei mäßigem Glühen an der Luft verliert es geringe Mengen Chlor. RICHARDS (*Z. anorg. Chem.* **17**, 165; *C.-B.* **1898**, II, 250). Beim Glühen in O entsteht kein BaO. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 407; *J. B.* **1880**, II, 230). O und CO_2 wirken auf rotglühendes $BaCl_2$ vor dem Schmelzen nicht merklich, auf geschmolzenes sehr wenig ein. BECKMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **27**, (1883) 142). Die Rk. $BaCl_2 + CO_2 + O = BaCO_3 + Cl_2$ —11.85 Kal. läßt sich verwirklichen. BRUNNER u. TOLLOCZKO (*Z. anorg. Chem.* **41**, 407; *C.-B.* **1904**, II, 1365). Beim Glühen im W.-Dampf entwickelt es schon unterhalb seines Schmp. HCl. KRAUS. Die Zers. erfolgt nur bei Ggw. von SiO_2. KUNHEIM (*Dissert. Göttingen* **1861**; *J. B.* **1861**, 149). Wird durch Glühen mit S teilweise in BaS verwandelt. VOGEL (*Schw.* **21**. (1817) 72). — Absorbiert unter erhöhtem Druck erhebliche Mengen von NH_3-Gas, wobei es sein Vol. vergrößert. An der Luft verliert es das absorbierte NH_3 schnell. WEYL (*Pogg.* **123**, (1864) 362). Vgl. auch $BaCl_2$, $4NH_3$, S. 68. Bildet auch mit NH_2OH eine Doppelverbindung. Vgl. S. 68. Desgl. mit organischen Basen, vgl. Baryum und Kohlenstoff. — Br verdrängt bei 200° und höherer Temp. einen mit der Menge des einwirkenden Br steigenden Teil des Chlor. POTILITZIN (*Ber.* **7**, (1874) 733; 8, (1875) 766). Bei Zinkschmelzhitze beträgt die Menge des im zugeschmolzenen Rohr durch Br austreibbaren Cl bei mehrstündigem Erwärmen etwa 10%, POTILITZIN (*Ber.* **9**, 1025; *J. B.* **1876**, 11); bei 400° beträgt diese Menge 7.78%, POTILITZIN (*Ber.* **12**, 2369; *J. B.* **1879**, 29). Aus einem Aeq. $BaCl_2$ verdrängen bei 400° bis 450° im zugeschmolzenen Rohr bei 2- bis 3-stündigem Erhitzen:

1	4	9	15	20	25	35	81	100 Aeq. Brom.
7.78	17.45	22.48	31.13	31.05	34.71	40.31	45.42	ca. 44% Chlor.

POTILITZIN (*Ber.* **15**, 918; *Bull. soc. chim.* [2] **38**, 258; *J. B.* **1882**, 11). Nach BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, 343; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, 58; *J. B.* **1883**, 163) erfolgt bei der Umsetzung von $BaCl_2$ mit Br auch B. von Perbromiden z. B. nach: $BaCl_2 + 4Br_2 = BaBr_6 + 2BrCl + 16.40$ Kal. Dagegen POTILITZIN (*Ber.* **17**, 1308; *J. B.* **1884**, 26). — $POCl_3$ verwandelt $BaCl_2$ bei 100° in eine Gallerte. CASSELMANN (*Ann.* **98**, 213; *J. B.* **1856**, 283). — Ueber Einw. von K, Na und Natriumlegierungen vgl. S. 8. Erhitzt man KJ mit $BaCl_2$ an der Luft zum Schmelzen, so entwickelt sich J; diese Rk. unterbleibt in einer Atmosphäre von CO_2 oder Wasserstoff. MERTZ u. WEITH (*Ber.* **13**, 718; *J. B.* **1880**, 226). — Ueber Mischkristalle mit KCl und NaCl in Hinsicht auf den Isomorphismus: BRÜGELMANN (*Ber.* **17**, 2359; *C.-B.* **1884**, 801, 833). — Geschmolzenes $BaCl_2$ löst BaO und bildet beim Erkalten damit Mischkristalle. Die eutektische Mischung schmilzt bei ca. 870° und enthält auf 111 Mol. $BaCl_2$ 473 Mol. BaO. ARNDT (*Ber.* **40**, (1907) 430). — Beim Zusammenschmelzen gleicher Mol. $BaCl_2$ und BaS entsteht eine dünne, teigige M., welche nach dem Erkalten kermesfarben und undurchsichtig ist, und einen wenig schuppigen, glänzenden Bruch besitzt. Verwendet man zwei Mol. BaS, so ist die teigige M. zähe und erstarrt zu einer rotbraunen, undurchsichtigen, dichten M. von mattem Bruch. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **43**, (1830) 302). — Beim Zusammenschmelzen gleicher Mol. $BaCl_2$ und $BaSO_4$ erhält man eine weiße, stark durchscheinende M. von schuppig blättrigem Bruch. Bei Anwendung von zwei Mol. $BaSO_4$ gleicht die erhaltene M. völlig dem salinischen Marmor. BERTHIER.

Bezügl. der Analysen vgl. unter *Atomgew.-Best.*, S. 10.

II. *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Die Existenz dieses Hydrates läßt sich aus Messungen der Dampftension folgern. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, 78; *J. B.* **1894**, 92). Sie geht ferner aus den thermochemischen Messungen THOMSENS (vgl. oben) hervor. Man erhält das Monohydrat durch Sättigen der wss. Lsg. mit HCl, sowie durch Erhitzen des Dihydrates auf 60 bis 65°. LESCOEUR. Ueber die Dampftension vgl. bei III).

III. *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Darst. vgl. S. 5 sowie auch bei I). Nachzutragen ist hier noch folgendes: Man zersetzt BaS durch HCl, filtriert, wobei die Lsg. in-

folge eines Gehaltes an überschüssigem BaS noch alkal. reagieren soll, und kocht alsdann das Filtrat zwecks Entfernung des überschüssigen BaS mit etwas HCl. Will man gleichzeitig Ammoniumkarbonat darstellen, so kann man $BaCO_3$ mit NH_4Cl umsetzen. KUNHEIM (*Polyt. Centr.* **1866**, 620; *Wagners Jahresber.* **1866**, 202). — Geschmolzenes $BaCl_2$ wird an der Luft infolge von Anziehung von W. undurchsichtig. 100 T. geglühtes, nicht geschmolzenes $BaCl_2$ absorbieren an der Luft in einigen Tagen 17.49 T. H_2O; ber. für 2 Mol. 17.31. v. BLÜCHER. Die Einw. von W. auf $BaCl_2$ bewirkt Erwärmung. — Reines $BaCl_2,2H_2O$ kann man sich durch mehrfaches Umfällen mit HCl darstellen. RICHARDS. Für Spektralbeobachtungen erschöpft man käufliches $BaCl_2$ mit sd., nicht ganz absol. A., löst den von A. befreiten Rückstand in W., fällt die Lsg. fraktioniert mit Ammoniumkarbonat, löst nur die letzten Fraktionen in HCl und reinigt das $BaCl_2$ noch durch Umkristallisieren. KIRCHHOFF u. BUNSEN (*Pogg.* **110**, 162; *J. B.* **1860**, 598). — Im käuflichen $BaCl_2$ fand WITTSTEIN (*Pharm. Viertelj.* **19**, 589) BaS_2O_3. Ein Gehalt an Schwefelverbindungen kann Fehler bei der Best. von H_2SO_4 verursachen. PATTINSON u. DUNN (*J. Soc. Chem. Ind.* **24**, 10; *C.-B.* **1905**, I, 692). Käufliches $BaCl_2$ reduziert zuweilen $KMnO_4$, wahrscheinlich, wenn es als Nebenprodukt der Darst. des H_2O_2 gewonnen wurde und noch BaO_2 enthält. BLUM (*Z. anal. Chem.* **29**, 139; *J. B.* **1890**, 2687). Weitere Verunreinigungen vgl. Verunreinigungen der Baryumverbindungen, S. 12. — Wasserhelle, luftbeständige Kristalle. Monoklin prismatisch: a : b : c = 0.6177 : 1 : 0.6549; $\beta = 91°5'$. Oktogonale Tafeln nach b{010} mit den Randflächen r{101}, ϱ{10$\bar{1}$}, o{111}, w{11$\bar{1}$}, m{110}, n{120}, q{011}, t{021}. Oft verlängert nach der a-Achse. Sehr häufig Zwillinge nach c und a. Zwilling nach (100) : (110) : (1$\bar{1}$0) = *63°24; (110) : ($\bar{1}\bar{1}$0) = *1°50; (101) : (10$\bar{1}$) = 86°40'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *66°26'; (101) : (0$\bar{1}\bar{1}$) = 54°33'; (111) : ($\bar{1}$01) = 23°59'; (111) : (110) = 38°25'; (11$\bar{1}$) : 10$\bar{1}$) = 24°24'. Keine vollkommene Spaltbarkeit; c und a sind Gleitflächen. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **9**, (1886) 262). Ausz. (*Z. Kryst.* **14**, 281). S. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **1906**, I, 239).

$D.^{3.9}$ 3.054, JOULE u. PLAYFAIR; $D.^{15.5}$ 3.054, FAVRE u. VALSON, 3.05 KARSTEN, 3.045, SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg* **1873**; *J. B.* **1879**, 32); 3.052, SCHIFF; 3.081, BUIGNET. D. des zur Mol.-Gew.-Best. benutzten 3.097, RICHARDS. — Die Kristalle verändern ihr Gewicht an der Luft nicht. MARIGNAC (*Recherch.*, 13; *J. B.* **1855**, 342); die unverletzten Kristalle verwittern bei 58°, PAPE (*Pogg.* **125**, (1865) 513); sie verlieren bei 56° ein Mol. H_2O und werden bei 121° wasserfrei. MULDER. Im trockenen Luftstrom verlieren sie ein Mol. H_2O bereits oberhalb 25°, das zweite oberhalb 60°. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] **6**, 105; *J. B.* **1878**, 57); BECKMANN. Das erste Mol. Kristallwasser entweicht über H_2SO_4 mit einer Dampftension von 0.035 derjenigen des unverbundenen Wassers, das zweite zeigt nur eine solche von 0.007. MÜLLER-ERZBACH (*Wied. Ann.* **26**, 409; *Ber. Berl. Akad.* **1885**, 371; *J. B.* **1885**, 215; auch *Wied. Ann.* **27**, 623; *Ber.* **19**, 127; *J. B.* **1886**, 145); vgl. auch RICHARDS (*Z. anorg. Chem.* **17**, 165; *C.-B.* **1898**, II, 250). — Dampftension verschieden gewässerten Salzes bei 100:

Zus.:	Gesätt. Lsg.	$BaCl_2,3H_2O$	$BaCl_2,1.90H_2O$	$BaCl_2,1.20H_2O$	$BaCl_2,0.94H_2O$	$BaCl_2,0.18H_2O$.
Tension:	ca 664	ca 620	ca 626	ca 615	ca 272	ca 270 mm.

Hieraus ergibt sich das Vorhandensein der Hydrate $BaCl_2,2H_2O$ und $BaCl_2,H_2O$. LESCOEUR (*Compt. rend.* **104**, 1511; *Bull. soc. chim.* [2] **48**, 29); *J. B.* **1887**, 263, 470). — Ueber den Dampfdruck des Dihydrates auch MÜLLER-ERZBACH (*Z. physik. Chem.* **17**, 446; *J. B.* **1895**, 171). — Ueber die Abhängigkeit der Dampfspannung nach der Temp.: FROWEIN (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 5). Erhitzen in einer HCl-Atmosphäre ist auf die Geschwindigkeit der Abspaltung von W. bis 100° ohne Einfluß. GOOCH u. MC. CLENAHAN (*Am. J. sci* (*Sill.*) [4] **17**, 365; *C.-B.* **1904**, I, 1636). — Zerfließt in einer mit W.-Dampf gesättigten Atmosphäre bei Zimmertemperatur unter Aufnahme von 32 Mol. H_2O; die Absorption, die ziemlich konstant verläuft, ist nach etwa 50 Tagen beendet. BUSNIKOFF (*J. russ. phys. Ges.* **30**, 418; *C.-B.* **1898**, II, 746); daselbst auch über die Verteilung von W.-Dampf zwischen $BaCl_2$ und H_2SO_4. — Verknistert in der Flamme. — Fluoresziert in Röntgen- und Becquerelstrahlen. BARY (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). — Unl. in Aceton. EIDMANN (*Dissert. Giessen* **1899**).

Bezüglich der Analysen kann auch hier auf dem Abschnitt *Atomgewicht* S. 10 verwiesen werden.

IV. *Lösung.* a) *Löslichkeit in Wasser.* — 100 T. W. von 0° lösen 30.9 T. MULDER (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 42); 31.1 T. NORDENSKJÖLD (*Pogg.* **136**,

316; *J. B.* 1869, 51); 32.62 T. $BaCl_2$, GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 11, (1819) 309). Sdp. und Gehalt einer an $BaCl_2$ gesättigten Lsg.:

	MULDER.	LEGRAND.	GRIFFITH.	GAY LUSSAC.	KREMERS.
Sdp.	104.1°	104.2°	104.5°	105.48°	106°
T. $BaCl_2$:	60.3	60.1	81.8	59.58	

KREMERS (*Pogg.* 99, (1856) 444). — 100 T. W. lösen bei:

Temp.:	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
T. $BaCl_2$:	32.2	33.3	34.5	35.7	38.2	40.8	43.6	46.4	49.4	52.4	55.6	58.8

MULDER, unter Berücksichtigung der Versuche von GAY-LUSSAC, GERLACH, KARSTEN, KOPP und eigener Versuche. Hiermit stimmen Versuche von GÉRARDIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 142; *J. B.* 1865, 64) nahezu überein. — Nach PRECHT u. WITTJEN (*Ber.* 14, (1881) 1674) enthält die wss. Lsg. bei:

Temp.:	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
% $BaCl_2$:	25.0	26.4	27.7	29.0	30.3	31.6	33.0	34.3	35.7	37.0

GAY-LUSSAC glaubte die Löslichkeit durch die Formel ($30.62 + 0.2711\,t$) ausdrücken zu können; wie jedoch bereits MULDER betont, läßt sich dieselbe nicht durch eine gerade, sondern nur durch eine schwach gebogene Linie wiedergeben. NORDENSKJÖLD gibt dafür den logarithmischen Ausdruck: $\log y = 1.4916 + 0.3413 \cdot \frac{t}{100} - 0.0658 \cdot \left(\frac{t}{100}\right)^2$. Löslichkeitsbestimmungen auch bei ÉTARD (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 535). — Durch Schütteln mit Quarz nimmt der Gehalt einer $BaCl_2$-Lsg. ab, hierbei stellt sich das Gleichgewicht bereits nach wenigen Minuten ein. THOULET (*Compt. rend.* 100, (1885) 1002).

b) *Löslichkeit bei Ggw. von Fremdkörpern.* — $BaCl_2$ löst sich in HCl-haltigem W. schwieriger als in reinem, in konz. wss. HCl löst es sich kaum; die gesättigte wss. Lsg. wird durch HCl gefällt. KARSTEN (*Philos. der Chem. Berlin* 1843, 170); SCHLESINGER (*Repert.* 85, 74; *Berzel. J. B.* 25, 228). ENGEL sowie JEANNEL finden für die Löslichkeit in HCl dieselben Gesetzmäßigkeiten wie für NaCl, vgl. Bd. II, 1, S. 361. HNO_3 fällt aus der gesättigten wss. Lsg. von $BaCl_2$ einen Nd. von $Ba(NO_3)_2$, während umgekehrt HCl aus einer Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ einen Nd. von $BaCl_2$ ausfällt. KARSTEN, SCHLESINGER. Essigsäure, Ammoniumacetat sowie NH_4Cl lösen schwieriger als verd. HCl; 5 bis $5^1/_3$ Vol. verd. wss. NH_3 löst ebensoviel $BaCl_2$ wie vier Vol. H_2O. Zahlenangaben im Original. PEARSON (*Z. Chem.* [2] 5, 662; *J. B.* 1869, 53). — In einer wss. Lsg. von KCl bildet sich, wie aus Löslichkeitsbestimmungen hervorgeht, kein Doppelsalz. FOOTE (*Am. Chem. J.* 32, 251; *C.-B.* 1904, II, 1100). 100 T. W. lösen bei 16.6° gleichzeitig 27.2 T. KCl (59.9%) und 18.2 T. $BaCl_2$ (40.1%). KOPP (*Ann.* 34, (1840) 267); auch MULDER (*Scheikunde Verhandel.* 1864, 167); KARSTEN (*Philos. der Chem. Berlin* 1843, 88). Fügt man eines der festen Salze zu der konz. Lsg. des anderen, so wird ein Teil davon ausgeschieden; so werden z. B. von einer konz. KCl-Lsg. auf Zusatz von $BaCl_2$ 6.6 T. KCl ausgeschieden und dafür 18.2 T. $BaCl_2$ aufgenommen. MULDER. — In konz. NaCl-Lsg. löst sich $BaCl_2.2H_2O$ anfangs ohne Ausscheidung von NaCl, später mit solcher; NaCl löst sich in konz. $BaCl_2$-Lsg. nur langsam und überzieht sich dabei sogleich mit einer Rinde von $BaCl_2$. KARSTEN. 100 T. W. lösen bei 17° gleichzeitig 4.1 T. NaCl und 34.5 T. $BaCl_2$, KOPP, bei Siedetemp. 35.3 T. NaCl und 19.4 T. $BaCl_2$. MULDER. Eine bei 19.4° mit NaCl und $BaCl_2$ gesättigte Lsg. enthält 2.9 g $BaCl_2$ und 24.9 g NaCl; versetzt man 20 ccm derselben mit 4 g NaCl, so bleiben in Lsg. 2.6 g $BaCl_2$ und 25.1 g NaCl auf 100 g; versetzt man aber 20 ccm derselben mit 4 g $BaCl_2$, so bleiben in Lsg. 2.9 g $BaCl_2$ und 24.8 g NaCl auf 100 g. RÜDORFF (*Ber.* 18, 1159; *J. B.* 1885, 102). Löslichkeit eines Gemisches von $BaCl_2$ und NaCl in Wasser nach PRECHT u. WITTGEN:

Temp.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
% $BaCl_2$	2.5	3.0	3.6	4.5	5.5	6.7	8.1	9.4	10.6	11.8
% NaCl	24.80	24.5	24.3	24.0	23.7	23.4	23.1	22.8	22.5	22.2
T. $BaCl_2$ in 100 T. W.	4.1	4.1	5.0	6.3	7.9	9.7	11.7	13.9	15.9	17.9
T. NaCl in 100 T. W.	33.9	33.8	33.7	33.6	33.5	33.5	33.6	33.6	33.6	33.6

Die Löslichkeitskurve des $BaCl_2$ bei Ggw. von NaCl (auch geringerer Mengen) ist fast parallel derjenigen bei Abwesenheit dieses Salzes. PRECHT u. WITTGEN. — Stücke von NH_4Cl lösen sich in der wss. Lsg. von $BaCl_2$, indem sich

das $BaCl_2$ in Form der NH_4Cl-Stücke ausscheidet; $BaCl_2$ löst sich in der gesättigten NH_4Cl-Lsg. anfangs ohne Abscheidung von NH_4Cl, später tritt diese Abscheidung ein; die D. der an beiden Salzen gesättigten Lsg. ist [natürlich] unabhängig von der Reihenfolge der Sättigung die gleiche. Karsten (*Philos. der Chem. Berlin* 1843, 88). Die mit einem Ueberschuß beider Salze durch Erwärmen und 18-stündiges Abkühlen auf 20° gesättigte Lsg. enthält auf 100 T. W. 33.8 T. NH_4Cl und 11.6 T. $BaCl_2$; ihre Zus. ändern sich weder durch Eintragen von NH_4Cl noch durch $BaCl_2$. Rüdorff (*Pogg.* 148, (1873) 467). — $Ba(NO_3)_2$ und $BaCl_2$ lösen sich jedes in der gesättigten Lsg. des anderen, ohne daß Abscheidung des schon vorhandenen Salzes eintritt. Karsten (*Philos. der Chem. Berlin* **1843**, 99). Diese Tatsache führt Evans (*Chem. N.* **86**, 4; *C.-B.* **1902**, II, 321) auf B. eines Doppelsalzes zurück. 100 T. einer mit $BaCl_2$ und $Ba(NO_3)_2$ gesättigten Lsg. zeigt bei verschiedenen Tempp. folgenden Gehalt:

Temp.:	—7°	—1°	+1.5°	2°	10°	21°	32°	35°	38°
$BaCl_2$	21.4	23.0	22.6		24.7	24.5	26.6	26.4	26.7
$Ba(NO_3)_2$	4.0	4.0	4.4	5.0	6.1	5.6	7.7	7.7	7.8
Summe:	25.4	27.0	27.0		30.8	30.1	34.3	34.1	34.5

Temp.:	48°	53°	66°	73°	79°	90°	155°	162°	210°
$BaCl_2$:	28.1	28.5	28.0	30.0	30.3	32.1	32.5	33.1	32.5
$Ba(NO_3)_2$:	8.0	9.0	10.0	10.5	11.2	12.5	23.1	23.4	31.9
Summe:	36.1	37.5	38.0	40.5	41.5	44.6	55.6	56.5	64.4

Étard (*Ann. Chim. Phys.* [7] **3**, (1894) 287). — Die bei 7.5° gesättigten Lsg. von $BaCl_2$ und KNO_3 geben beim Vermischen keine Fällung; jedes dieser Salze löst sich in der gesättigten Lsg. des anderen ohne Abscheidung auf. Karsten (*Philos. der Chem., Berlin* **1843**, 107, 171). — $NaNO_3$ löst sich in konz. Lsg. von $BaCl_2$ lebhaft, während $Ba(NO_3)_2$ ausfällt; in einer konz. Lsg. von $NaNO_3$ löst sich $BaCl_2$ nur langsam, bedeckt sich mit Kristallen von $Ba(NO_3)_2$ und verwandelt sich schließlich ganz in diese Verb. Karsten (*a. a. O.*, S. 106).

c) *Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.* — Nicht zu verd. A. entzieht dem $BaCl_2,2H_2O$ Wasser; andererseits nimmt entwässertes $BaCl_2$ aus W.-haltigem Alkohol H_2O auf. A. von 99.3 % löst nur wenig; 1 T. $BaCl_2$ löst sich bei 15° in 7500 T. desselben, bei Siedetemp. in 4800 T. Fresenius (*Ann.* **59**, (1846) 127). Nach Gérardin (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, 142; *J. B.* **1865**, 40) löst sich $BaCl_2$ in absol. A. und in solchem von 91 Vol.-% nicht [wesentlich]. Verdünnterer A. löst geringere Mengen $BaCl_2$, als das in ihm enthaltene W. für sich lösen würde. Die Löslichkeit steigt proportional der Temp.; diese Steigerung ist bei konzentrierterem A. geringer als bei verdünnterem. Gérardin. Zahlenangaben in den *J. B.*; vgl. die ähnlichen Verhältnisse bei KCl. Bd. II, 1. S. 98. Vgl. ferner Schiff (*Ann.* **118**, 365; *J. B.* **1861**, 87). — In 100 T. CH_3OH lösen sich bei 15.5° 2.18 T. $BaCl_2$. Lobry de Bruyn (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 781). Ein Gew.-T. $BaCl_2,2H_2O$ löst sich bei Zimmertemp. in

	Methylalkohol (D.[15] 0.790)	Aethylalkohol (D.[15] 0.8035)	Propylalkohol (D.[15] 0.8085)
Gew.-T.:	78	7000	100 000

Rohland (*Z. anorg. Chem.* **15**, 412; *J. B.* **1897**, 738).

d) *Eigenschaften der wässrigen Lösung. Volumverhältnisse.* — D. der bei 8° gesättigten Lsg. 1.27, Anthon; der bei 15° gesättigten 1.282, Michel u. Krafft; der bei 18.1° gesättigten 1.285, Karsten; letztere Lsg. enthält 44.31 T. $BaCl_2,2H_2O$ in 100 T. H_2O. Eine Lsg. von

% $BaCl_2$:	1	5	10	15	20	25
besitzt D.[15]:	1.0092	1.0458	1.0951	1.1485	1.2061	1.2702

Gerlach (*Z. anal. Chem.* **8**, 283; *J. B.* **1869**, 43). — Eine Lsg. von

% $BaCl_2$:	0.853	2.558	4.263	5.968	7.673	9.379	11.084	12.789
besitzt D.[21.5]:	1.0073	1.0222	1.0374	1.0530	1.0692	1.0861	1.1034	1.1211
% $BaCl_2$:	14.494	16.199	17.904	19.609	21.314	23.019	24.724	
besitzt D.[21.5]:	1.1394	1.1584	1.1783	1.1986	1.2197	1.2413	1.2636	

Schiff (*Ann.* **108**, 326; *J. B.* **1858**, 37). — Eine Lsg. von

% $BaCl_2$:	5	10	15	20	24
besitzt D.[18]:	1.0445	1.0939	1.1473	1.2047	1.2559

KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **6**, (1879) 38). — Tabellen auch KREMERS (*Pogg.* **99**, 444; *J. B.* **1857**, 67). — D. der Lsg. von 1 Mol. $BaCl_2$ in 100 Mol. H_2O bei 15° bis 20°: 1.098. MENDELEJEFF (*J. russ. phys. Ges.* [1] **1884**, 184; *Ber.* **17**, (Ref.) 155; *J. B.* **1884**, 117). — Versetzt man eine Lsg. von 33.3 g wasserfreiem $BaCl_2$ in 100 ccm W. nochmals mit dem gleichen Vol. W., so erfolgt Kontraktion um 0.235 %. BROOM (*Wied. Ann. Beibl.* **10**, 604; *J. B.* **1886**, 111). Das Dichtemaximum der Lsgg. liegt bei Tempp., welche niedriger sind, als diejenige des Dichtemaximums von W., und zwar ist der Unterschied um so größer, je mehr $BaCl_2$ sich in Lsg. befindet. Eine Lsg., die in 1000 g W. 41.72 g $BaCl_2$ enthält, zeigt ihr Dichtemaximum bei einer Temp. von —0.843°. DE COPPET (*Compt. rend.* **125**, 533; *J. B.* **1897**, 63). — Die Ausdehnung der Lsg. in 50 T. H_2O durch Wärme zwischen 0° und 60° wird wiedergegeben durch die Formel: $v_t = 1 + 0.0002393\ t + 0.000002456\ t^2$. TSCHERNAJ (*J. Chem. Soc.* **58**, 318; *J. B.* **1890**, 206).

Erstarrungspunkt. — Ueber den Gefrierpunkt verd. Lsgg.: PONSOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **10**, 79; *J. B.* **1897**, 95); LOOMIS (*Wied. Ann.* **57**, (1896) 495); Lsgg. von 0.5 bis 0.75 Aeq. im Liter: JONES u. GETMANN (*Z. physik. Chem.* **46**, 244; *C.-B.* **1904**, I, 421); auch JONES u. CHAMBERS (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 89). — Erstarrungspunkt konzentrierter Lsgg.: Derselbe liegt für Lsgg., welche in 100 g H_2O 4 g oder weniger $BaCl_2,2H_2O$ enthalten, für je 1 g $BaCl_2,2H_2O$ 0.188° unter 0°. In konzentrierteren Lsgg. bewirkt 1 g $BaCl_2$ eine größere, bis zu 0.233° (bei 38 g $BaCl_2,2H_2O$ auf 100 g H_2O) steigende Erniedrigung des Gefrierpunktes; bei der Annahme, daß das $BaCl_2$ als Hexahydrat in Lsg. vorhanden sei, beträgt die Erniedrigung für 1 g desselben 0.150°. RÜDORFF (*Pogg.* **145**, (1872) 618). Vgl. auch DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] **24**, (1871) 524). — Erstarrungspunkt wss. Lsgg.:

Gew.-% $BaCl_2$	5	10	15	20	21.83	23.98	30
Beginn der Erstarrung:	—0.9°	—2.2°	—4.0°	—6.0°	—7.5°	0.0°	25°

Bei weniger als 21.83 Gew. % $BaCl_2$ kristallisiert zuerst Eis. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] **1**, 354, 446; **2**, 211; *J. B.* **1876**, 53). — Das Kryohydrat enthält 23.2 % $BaCl_2,2H_2O$ und erstarrt (auch bei Ggw. von $SrCl_2$) bei —8°. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [4] **49**, 1, 206, 266; *Ausz. Chem. N.* **31**, 49; *J. B.* **1875**, 67; *Phil. Mag.* [5] **1**, 49; *J. B.* **1876**, 49). Das Kryohydrat enthält auf 100 T. W. 25.1 T. $BaCl_2$ und erstarrt bei —7.85°. DE COPPET (*Z. physik. Chem.* **22**, 239; *J. B.* **1897**, 101). — Die gesättigte Lsg. gefriert bei —8,7°. RÜDORFF (*Pogg.* **122**, 337; *J. B.* **1864**, 94).

Siedepunkt und Dampfspannung. — Ueber den Sdp. gesättigter Lsgg. vgl. oben unter Löslichkeit. Sdp. verschieden konz. Lsgg. nach GERLACH (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 413):

T. $BaCl_2,2H_2O$ in 100 T. H_2O:	15.0	31.1	47.3	63.5	71.6
Siedepunkt:	101°	102°	103°	104°	105°

Desgl. nach KAHLENBERG (*J. Phys. Chem.* **5**, (1901) 366):

T. $BaCl_2$ in 100 T. H_2O:	3.397	8.290	13.612	19.868	27.071
Siedepunkt:	100.308°	100.496°	100.839°	101.293°	101.909°

T. $BaCl_2$ in 100 T. H_2O:	35.036	38.843	44.255	48.130
Siedepunkt:	102.517°	102.867°	103.362°	103.737°.

Dampfdruckerniedrigung bei 100° in

0.5	1.0	3.0	n. Lösung:
16.4	36.7	77.6	mm

TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 42); andere Zahlen auch TAMMANN (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 527). Die gesättigte Lsg. besitzt eine Dampfspannung von 0.89 derjenigen der reinen W. bei 19°. MÜLLER-ERZBACH. — Aus der Best. des Dampfdruckes verschieden konz. Lsgg. bei 25° und beim Sdp. geht hervor, daß die Dissoziation mit steigender Konzentration nicht zurückgeht. BILTZ (*Z. physik. Chem.* **40**, 185; *C.-B.* **1902**, I, 968).

Leitvermögen und Ueberführungszahl. — Mol. Leitfähigkeit bei 25° nach JONES u. CHAMBERS (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 89):

v:	429.40	214.70	107.35	539.75	268.4	134.2	67.09	33.56
μ:	276.3	270.3	260.8	248.2	237.6	224.8	213.8	200.9
v:	20.13	12.58	11.06	6.71	5.03	4.03	2.01	
μ:	191.2	184.9	170.6	161.1	158.4	148.4	131.5	

Mol. Leitfähigkeit bei 0° nach JONES u. GETMANN (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 254):

v:	20	10	4	2	1.33
μ:	116.05	103.79	95.94	89.24	85.27

Aequivalentleitfähigkeit verschieden konz. Lsgg. bei 0°. (m bedeutet g-Aeq. pro 1000 g Lsg.):

m:	0.00001	0.0001	0.001	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	1.2	2.0
λ:	746	742	723	669	607	581	522	496	490	472

WHETHAM (*Proc. Roy. Soc.* **71**, 332; *J. B.* **1903**, 152).

KOHLRAUSCH u. GRÜNEISEN (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 1215) ermittelten das Aeq.-Leitvermögen für Lsgg. von 0.0005 bis 1.0 n. bei 18°. KAHLENBERG (*Proc. Roy. Soc.* **71**, (1903) 332) maß dasselbe für v 0.5 bis v 2048 bei 0° und bei 95°. — Ueber die Dissoziation in wss. Lsg. vgl. ferner KÜMMELL (*Z. Elektrochem.* **11**, 94; *C.-B.* **1905**, I, 712); DRUCKER (*Z. Elektrochem.* **11**, 211; *C.-B.* **1905**, I, 1294). — Ueber die Leitfähigkeit der verd. Lsg. unter erhöhtem Druck: LUSSANA (*Nuovo Cimento* [4] **5**, 357; *Wied. Ann. Beibl.* **21**, 874; *J. B.* **1897**, 261). — Der Einfluß der Temp. auf die spez. Leitfähigkeit bei 18° läßt sich nach KOHLRAUSCH (*Ber. Berl. Akad.* **1901**, 1026) durch folgende Gleichung ausdrücken: $k = k_{18}$ $[1 + 0.0225\ (t-18) + 0.000\,083\ (t-18)^2]$. Leitfähigkeit der wss. Lsg. im Gemisch mit NaCl: MAC KAY (*Trans. Nova Scot. Inst.* **9**, 321; *C.-B.* **1898**, II, 244). Ueber den Temp.-Koeffizienten der Leitfähigkeit in wss. Lsg vgl. auch JONES u. WEST (*Am. Chem. J.* **34**, 357; *C-B.* **1906**, I, 4). — Die Ueberführungszahl in verd. Lsgg. wurde ermittelt von HOPFGARTNER (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 115); BEIN (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 1); NOYES (*Z. physik. Chem.* **36**, (1901) 74); hierzu auch STEELE (*J. Chem. Soc.* **79**, (1901) 414).

Sonstige Eigenschaften der Lösung. — Ueber innere Reibung vgl. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem* **1**, 285; *J. B.* **1887**, 154); WAGNER (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 30). — Ueber Kompressibilität vgl. SCHUMANN (*Wied. Ann.* **31**, 14; *J. B.* **1887**, 144).

Die Lsg. von 1 Mol $BaCl_2$ in:	50	100	200 Aeq. H_2O
zeigt bei 22.27° die spez. Wärme:	0.7799	0.8751	0.9319
und die Mol.-Wärme:	864	1757	3549

MARIGNAC (*N. Arch. phys. nat.* **55**, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, 410; *J. B.* **1876**, 69). — Ueber die spez. Wärme verschiedener Lsgg. vgl. ferner BLÜMCKE (*Wied. Ann.* **23**, 161; *J. B.* **1884**, 175); TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **18**, 625; *J. B.* **1895**, 100). — Das Wärmeleitungsvermögen vermindert sich bei Mehrgehalt von je einem Proz. $BaCl_2$ in der Lsg. regelmäßig um $176 : 10^5$. JÄGER (*Ber. Wien. Akad.* **99**, [II a] 245; *J. B.* **1890**, 261). — Ueber Dispersion der Lsg.: BARBIER u. ROUX (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 255, 419, 424; **4**, 9, 614, 620; *J. B.* **1890**, 391). Refraktionsäquivalent vgl. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 589). Spez. Brechungsvermögen in Lsg. für Na-Licht bei ca. 24°: 0.1797. FORSTER (*Wied. Ann. Beibl.* **5**, 656; *J. B.* **1881**, 110). — Mol. elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Lsg.: 10.094, bezogen auf W. = 1. JAHN (*Wied. Ann.* **43**, 280; *J. B.* **1891**, 364).

C. *Baryumhypochlorit* (?). — Ein Mol. $Ba(OH)_2$ absorbiert 2 At. Cl und bildet eine Verb., welche in einer Atmosphäre von CO_2 innerhalb zwei Tagen vollständig zersetzt wird GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* **17**, (1821) 40). Man sättigt eine wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ mit Cl und leitet Luft hindurch; die so erhaltene Fl. entwickelt mit H_2O_2 Sauerstoff. BRODIE (*Pogg.* **120**, (1863) 305). Behandelt man $Ba(OH)_2,8H_2O$ mit trockenem Cl, so bildet sich $BaCl_2,2H_2O$, ferner H_2O, sowie ein Prod., welches 28.5% freies $Ba(OH)_2$ und 29.23% wirksamer Cl enthält. GÖPNER (*Dingl.* **209**, (1873) 204).

D. *Baryumchlorit.* $Ba(ClO_2)_2$. — Bildet sich langsam aus den wss. Lsgg. von $Ba(OH)_2$ und $HClO_2$. Kristallisiert bei schnellem Einengen fast

unzersetzt, bei langsamem findet teilweise B. von Chlorat statt. Ll. in Wasser. Zersetzt sich bei 235°. $BaCO_3$ wird durch $HClO_2$ nicht zersetzt. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, (1843) 327). Enthielt 55.95 % BaO; ber. 56.30 %. MILLON.

E. *Baryumchlorat.* $Ba(ClO_3)_2,H_2O$. a) *Darstellung.* — 1. Man elektrolysiert eine 30 bis 40 %ige $BaCl_2$-Lsg. in der Hitze ohne Diaphragma unter Zusatz von etwas suspendiertem $BaCO_3$ oder $Ba(OH)_2$, wodurch die Entw. von freiem Cl verhindert und die Hypochloritbildung sehr erheblich herabgedrückt wird. SCHUCKERT u. Co. (*D. R.-P.* 89844 (1896); *J. B.* **1897**, 488). — 2. Man leitet Cl in eine sd. wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ oder zu $BaCO_3$, welches in w. W. suspendiert ist. Das entstehende $Ba(ClO_3)_2$ ist jedoch von dem gleichzeitig gebildeten $BaCl_2$ durch Kristallisation nur schwierig zu trennen. Deshalb lassen CHENEVIX u. VAUQUELIN (*Schw.* **14**, (1815) 111) die Hauptmenge des $BaCl_2$ auskristallisieren und entfernen den Rest durch die ber. Menge Ag_3PO_4. Vgl. auch CALVERT (*Chem. Soc. Quart. J.* **3**, 106; *J. B.* **1850**, 273). — 3. Man neutralisiert eine wss. Lsg. von $HClO_3$ mittels $Ba(OH)_2$ oder $BaCO_3$: α) WÄCHTER (*J. prakt. Chem.* **30**, 323; *Berzel. J. B.* **24**, 165), zersetzt eine h., wss. Lsg. von $KClO_3$ durch etwas überschüssige H_2SiFl_6, beseitigt das K_2SiFl_6, neutralisiert mittels $BaCO_3$, filtriert abermals und läßt kristallisieren. — β) DUFLOS (*Arch. Pharm.* [2] **23**, (1840) 306) löst 27 T. $NaClO_3$ in 54 T. W., fügt hierzu eine Lsg. von 38 T. Weinsäure in 38 T. W., vermischt mit der doppelten Menge fast absol. A., filtriert nach 24 Stunden das ausgeschiedene $NaH_5C_4O_6$ ab, neutralisiert das Filtrat mit $BaCO_3$ und läßt kristallisieren. BÖTTGER (*Ann.* **57**, (1846) 138) zersetzt das aus 7 T. Na_2CO_3 bereitete $NaClO_3$ mit einer 45° warmen Lsg. von 6 T. $H_2C_2O_4,2H_2O$ in 18 T. H_2O, kühlt zur Abscheidung des Na-Oxalates ab und sättigt die im Filtrat vorhandene wss. Lsg. von $HClO_3$ mittels $BaCO_3$. — γ) L. THOMPSON (*Phil. Mag.* [3] **31**, 510; *J. B.* **1847** u. **1848**, 381) zersetzt eine sd. konz. Lsg. von 167 T. Ammoniumbitartrat mit einer eben solchen von 122.6 T. $KClO_3$, läßt kristallisieren, vermischt mit dem gleichen Vol. A. und kocht die abfiltrierte Lsg. von NH_4ClO_3 mit $BaCO_3$. — δ) Eine mit W. zu einem dünnen Brei angerührte Mischung von 1 Mol. $Al_2(SO_4)_3$, 1 Mol. H_2SO_4 und 2 Mol. $KClO_3$ wird eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, nach völligem Erkalten mit dem mehrfachen Vol. A. vermischt, filtriert, und der ausgeschiedene Alaun mit A. von 50 % ausgewaschen. Das alkohol. Filtrat wird mit $Ba(OH)_2$ neutralisiert, zur Vertreibung der Hauptmenge des A. erwärmt, darauf das ausgefallene $BaSO_4$ und $Al(OH)_3$ abfiltriert und das Filtrat eingedampft, wobei $Ba(ClO_3)_2,H_2O$ auskristallisiert. BRANDAU (*Ann.* **151**, 361; *J. B.* **1869**, 254).

b) *Eigenschaften.* — Wasserhelle Kristalle, von herbem, stechendem Geschmack. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.1416 : 1 : 1.1981; β = 93°34′. Beobachtete Formen: m{110}, a{100}, r{101}, q{011}, s{$\bar{1}$21}. Prismatisch nach der c-Achse. (110) : (1$\bar{1}$0) = *97°27′; (100) : (101) = *41°51′; (011) : (0$\bar{1}$1) = *100°19′; (110) : (011) = 52°54′; ($\bar{1}$10) : (011) = 56°34′; (011) : (101) = 62°51′; (011) : ($\bar{1}$21) = 28°17′. Unvollkommen spaltbar nach m. Ebene der opt. Achsen a. A. S. EAKLE (*Z. Kryst.* **26**, (1896) 586). — $Ba(ClO_3)_2$ gelöst + $6SO_2$ gelöst = $BaSO_4$ + 2HCl verd. + $5H_2SO_4$ verd. + 428.60 Kal. — H_2SO_4 verd. + $Ba(ClO_3)_2$ gelöst . . . + 9.20 Kal. — $2HClO_3$ verd. + BaO gelöst . . . + 27.60 Kal. — $Ba_{1/2}ClO_3$ fest = $Ba_{1/2}Cl$ fest + O_3 + 12.60 Kal. — $3Cl_2$ + 3BaO verd. = $3Ba_{1/2}OCl$ verd. + $^3/_2\,BaCl_2$ + 75.10 Kal. — $3Ba_{1/2}OCl$ = $Ba_{1/2}ClO_3$ + $BaCl_2$ + 19.90 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **10**, 377; *J. B.* **1877**, 107). Lösungswärme von $Ba(ClO)_3)_2,H_2O$ in 600 Mol. H_2O = 11.24 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, 165; *Ber.* **11**, 1021; *J. B.* **1878**, 83). — D. 2.988. BÖDEKER; 3.179, SCHRÖDER. — Der Beginn der Kristallisation erfolgt im Dunkeln schneller als im Lichte. TRAUTZ u. ANSCHÜTZ (*Z. physik. Chem.* **55**, 442; *C.-B.* **1906**, II, 83); zeigt

Triboluminescenz. TRAUTZ u. SCHORIGIN (*Z. Elektrochem.* **11**, 306; *C.-B.* **1905**, II, 10). Bei der Kristallisation tritt Leuchten auf. WÄCHTER; HUTSTEIN (*Arch. Pharm.* [2] **77**, 137; *J. B.* **1854**, 324). Fluoresziert weder in Röntgen- noch in Becquerelstrahlen. BARY (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). — Beim Erhitzen entwickelt es bei 120° H_2O, bei 250° O sowie etwas Cl und schmilzt bei 400°, WÄCHTER, wobei es $BaCl_2$ und etwas BaO hinterläßt. VAUQUELIN. Die Zers. beginnt bei 300°; bei 310° beträgt die Dissoziation innerhalb 80 Min. nur 0.2 %, bei 378° bis 383° erfolgt die Zers. nach: $2Ba(ClO_3)_2 = BaCl_2 + Ba(ClO_4)_2 + 2O_2$, und zwar zuerst mit zunehmender, dann mit abnehmender Geschwindigkeit; innerhalb 3 Stunden 10 Min. entwickelten sich 11.09 % O; bei 403° bis 405° war der Verlauf derselbe, jedoch die Geschwindigkeit fast die doppelte. POTILITZIN (*J. russ. phys. Ges.* [1] **19**, 339; *J. B.* **1887**, 261). — NO macht bei gewöhnlicher Temp. Cl frei; es bilden sich NO_2, $Ba(NO_3)_2$ und eine Spur von $Ba(ClO_4)_2$. AUDEN u. FOWLER (*Chem. N.* **72**, 163; *J. B.* **1895**, 561). — SO_2 treibt unterhalb 60° Cl_2O aus. Bei höherer Temp. erfolgt unter Aufblitzen B. von SO_3 und Cl; Spuren von Feuchtigkeit begünstigen die B. von H_2SO_4. HODGKINSON u. YOUNG (*Chem. N.* **66**, 199; *Ber.* **26**, (1893) 366 (Ref.)). — Beim Erhitzen mit S verpufft es mit grünem Lichte; auch beim Erhitzen mit anderen brennbaren Stoffen verpufft es heftig. DUFLOS. Zeigt beim Uebergießen mit konz. H_2SO_4 besonders starkes, blitzähnliches Leuchten. CHENEVIX. — Löslich in Aceton, EIDMANN (*Dissert. Giessen* **1899**). Swl. in absol. A., doch brennt diese Lsg. mit intensiv grüner Flamme. WÄCHTER.

c) *Wässrige Lösung.* — 100 T. W. lösen nach KREMERS (*Pogg.* **99**, 43, 47; *J. B.* **1856**, 275)

bei Temp.:	0°	20°	40°	60°	80°	100°
T. $Ba(ClO_3)_2,H_2O$:	22.8	37.0	52.1	77.5	98.0	126.4

Löslichkeit von $Ba(ClO_3)_2$ in W. nach FRANK u. ANSCHÜTZ (*Z. physik. Chem.* **56**, (1906) 239):

Temp.	−2.749 ± 0.004° (eutekt. Punkt)	0°	10°	20°	25°	30°	40°	50°
% $Ba(ClO_3)_2$	15.28	16.90	21.23	25.26	27.53	29.43	33.16	36.69

Temp.	60°	70°	80°	90°	99.1°	Sdp. 104.6° bei 740 mm, entspr. 105.0° bei 760 mm
% $Ba(ClO_3)_2$	40.05	43.04	45.90	48.70	51.17	52.67

Bodenkörper war in allen Fällen $Ba(ClO_3)_2,H_2O$. — Der Gehalt der gesättigten Lsg. wird ausgedrückt durch die Formel: $y_{0°}^{100°} = 19.0 + 0.382\,t$. ÉTARD (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, 503; *J. B.* **1894**, 134). — Die gesättigte Lsg. siedet bei 111°. KREMERS. — Ueber die Dampfdruckerniedrigung der Lsg. beim Sdp.: TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 45). — Ueber das Refraktionsäquivalent: GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 589).

			WÄCHTER.
BaO	153	47.49	48.57
Cl_2O_5	151	46.87	
H_2O	18	5.64	5.88
$Ba(ClO_3)_2,H_2O$	322	100.00	

BRANDAU fand in der entwässerten Substanz 50.24 % BaO, CHENEVIX fand darin 47.3 %; ber. 50.37 %. SOUCHAY (*Ann.* **102**, (1857) 381) fand in der nicht entwässerten Verb. 47.10 % BaO, also übereinstimmend mit WÄCHTER. Auch nach MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 305; **9**, (1843) 418) enthalten die Kristalle ein Mol. H_2O. — Beim Glühen der entwässerten Verb. mit SiO_2 entweichen 31.59 % Sauerstoff, ber. 31.56 %. WÄCHTER.

F. *Baryumperchlorat.* $Ba(ClO_4)_2.3H_2O$. — 1. Aus einer wss. Lsg. von $HClO_4$ und $Ba(OH)_2$ oder $BaCO_3$. Man kocht gepulvertes $KClO_4$ 10 bis 15 Min. mit H_2SiFl_6, dekantiert, wäscht das K_2SiFl_6 aus, neutralisiert Lsg. und Waschwasser mit $BaCO_3$, verdampft, ohne den entstandenen Nd. abzufiltrieren und zieht das $Ba(ClO_4)_2$ aus dem Rückstand mit A. aus. Das in den A. mit übergehende $BaCl_2$ wird durch $AgClO_4$ entfernt. GROTH (*Pogg.* **133**, 226; *J. B.* **1868**, 196). — 2. Man kocht $ZnSiFl_6$ (dargestellt aus $ZnCO_3$ und gasförmigem $SiFl_4$) mit $KClO_3$ und W., fällt aus der so erhaltenen Lsg. von $Zn(ClO_4)_2$ das Zn mittels $Ba(OH)_2$, filtriert und dampft ein. HENRY (*J. Pharm.* **25**, 268; *Ann.* **31**, (1839)

345). — 3. Die technische Darst. erfolgt durch Eindampfen der gemischten Lsgg. von $NaClO_4$ und $BaCl_2$, wobei sich NaCl zuerst abscheidet. GROSSMANN (*J. Soc. Chem. Ind.* 15, 158; *C.-B.* 1896, I, 1112). — 4. Bei der Elektrolyse von $BaCl_2$-Lsgg. bildet sich zuerst $Ba(OCl)_2$, dann $Ba(ClO_3)_2$. Dies wird zwischen Pt- und Superoxydelektroden am vorteilhaftesten weiter zu $Ba(ClO_4)_2$ oxydiert, wenn die Anodenflüssigkeit sauer ist und die dort herrschende Temp. eine tiefe bleibt; wenn ferner die Konzentration des Elektrolyten möglichst groß ist und die Stromdichte pro qdm 4 bis 12 Amp. beträgt. WINTELER (*Chem. Ztg.* 22, 89; *C.-B.* 1898, 551).

Lange Prismen. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, (1831) 303). Hexagonal. Aus W. kristallisiert es in langen, dünnen Prismen, aus A. in kurzen breiten Säulen, welche die gleiche Zus. besitzen. MARIGNAC (*Recherches sur les form. crist. Genève* 1855, 62; *J. B.* 1855, 342). Hexagonal. a : c = 1 : 0.6623. Prismatische Kombination von p{10$\bar{1}$0}, d{10$\bar{1}$1}, e{20$\bar{2}$1}. (10$\bar{1}$0) : (10$\bar{1}$1) = *52°35'; (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = 35°22'; (10$\bar{1}$0) : (20$\bar{2}$1) = 33°12'. MARIGNAC. RAMMELSBERG (*Handb.* 1882, II, 316). — Verliert bei 100° 9.64 % H_2O (ber. für 2 Mol. 8.82 %), bei weiterem Erhitzen noch 4.91 %. Hierauf beginnt Zers. SERULLAS. Verliert über H_2SO_4 2 Mol., bei 100° das dritte Mol. H_2O. POTILITZIN (*J. russ. Phys. Ges.* [1] 19, 339; *J. B.* 1887, 262). Die Zers. beginnt bei 400°; bei dieser Temp. entweichen innerhalb 70 Min. 0.09 % O; bei 460° entweicht die Gesamtmenge innerhalb 8 Stunden 49 Min. POTILITZIN. — Schmp. 505°. CARNELLEY u. O'SHEA (*J. Chem. Soc.* 45, 409; *J. B.* 1884, 177). — Ll. in W. und Alkohol. Papier, welches mit der wss. Lsg. getränkt ist, verbrennt nach dem Anzünden mit grüner Flamme. SERULLAS.

Der Wassergehalt wird in der Literatur allgemein zu 3 Mol. angegeben. MARIGNAC's Analysen ergaben jedoch einen solchen von 4 Mol., denn er fand in der Substanz, falls dieselbe aus W. umkristallisiert war, 50.95, falls sie aus A. umkristallisiert war 51.02 % $BaCl_2$; der Zus. $Ba(ClO_4)_2,4H_2O$ würden 50.99 % $BaCl_2$ entsprechen. Das entwässerte Salz hinterließ nach dem Glühen 60 % $BaCl_2$; ber. 61.9 %. SERULLAS.

G. *Baryumchlorid-Ammoniak.* $BaCl_2,4NH_3$. — Vgl. auch bei $BaCl_2$, S. 60. Unter gewöhnlichen Umständen wird gasförmiger NH_3 von $BaCl_2$ nur sehr langsam absorbiert. — Man kondensiert auf frisch geschmolzenem, noch warmem $BaCl_2$ in einer mit Hahn versehenen Röhre bei —30° flüss. NH_3. Nach vollendeter Einw. erwärmt man auf 0° und läßt das überschüssige NH_3 durch Oeffnen des Hahnes abdunsten. Der Rückstand enthält 39.57 % NH_3; ber. für $BaCl_2,4NH_3$ 39.53 %. Druck bei 0° 541 mm, bei 28.4° 1850 mm. Dieser Druck bleibt konstant bis zum völligen Verschwinden des NH_3, so daß Verbb. mit weniger als 4 Mol. NH_3 nicht existieren. JOANNIS (*Compt. rend.* 112, (1891) 339).

H. *Baryumchlorid-Hydroxylamin.* $BaCl_2,NH_2OH,2H_2O$. — Man behandelt eine Lsg. von NH_2OH,HCl auf dem Wasserbade mit der ber. Menge $BaCO_3$. Bei Anwendung von nur wenig W. erhält man nach dem Abfiltrieren und Erkaltenlassen dicke, tafelförmige Prismen; war die Lsg. zu stark verdünnt, so fällt man mit A. und erhält dann ein kristallinisches Pulver. — Hinterläßt nach dem Erhitzen auf 110° bis 115° $BaCl_2$. Zersetzt sich auch bei gewöhnlicher Temp. unter Atmosphärendruck langsam an der Luft. CRISMER (*Bull. soc. chim.* [3] 3, (1890) 118); ANTONOW (*J. russ. phys. Ges.* 37, (1905) 482).

	Berechnet von ANTONOW.	CRISMER.	ANTONOW.
Ba	49.53	50.09	49.12
Cl	25.56	25.87	25.65
NH_2OH	11.92	24.11	11.86
H_2O	12.99		13.21
$BaCl_2,NH_2OH,2H_2O$	100.00	100.07	99.84

CRISMER, welcher das NH_2OH nur aus der Diff. bestimmt hatte, gab die Formel $BaCl_2,2NH_2OH$.

J. *Baryumchlorat mit Baryumnitrat.* — Mischkristalle dieser beiden Salze enthalten im Maximum 7 Mol. $Ba(NO_3)_2$ auf 1 Mol. $Ba(ClO_3)_2$ (aus Lsgg. gleicher Gewichtsteile beider Salze) bzw. 10 Mol. $Ba(ClO_3)_2$ auf 1 Mol. $Ba(NO_3)_2$ (aus Lsgg. von 3 Gew.-T. $Ba(ClO_3)_2$ und 1 Gew.-T. $Ba(NO_3)_2$). Im ersteren Falle bilden die Mischkristalle doppelbrechende Oktaeder mit Würfelflächen, D. 3.343, im zweiten Falle bestehen sie aus höchstens millimetergroßen, haardünnen, wasserhellen, monoklinen Kriställchen, D. 3.091. Monoklin; a : b : c = 1.14548 : 1 : 1.21597; β = 93°48′. Beobachtete Formen: m{110}, a{100}, r{101}. Prismatisch nach der Achse c. (100) : (101) = *41°30; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = *38°32′; (101) : ($\bar{1}$01) = 99°50′; (110) : (1$\bar{1}$0) = *97°38′; (110) : (100) = 41°13′. TRAUBE (*Z. Kryst.* 23, (1894) 133).

		TRAUBE.
Ba	51.43	51.45
Cl	3.33	3.12
N	9.20	9.29
O	36.04	36.05
$7Ba(NO_3)_2,Ba(ClO_3)_2$	100.00	99.91

		TRAUBE.
Ba	43.07	42.99
Cl	20.29	20.11
N	0.80	0.85
O	30.18	30.10
H_2O	5.66	5.74
$Ba(NO_3)_2,H_2O,10(Ba(ClO_3)_2,H_2O)$	100.00	99.79

K. *Baryumchlorid-Schwefeltrioxyd.* $BaCl_2,2SO_3$. — 1 Mol. $BaCl_2$ absorbiert 2 Mol. SO_3. SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* 4, (1871) 113); vgl. auch H. ROSE (*Pogg.* 38, (1836) 120). — Kann als Baryumsalz der Chlorsulfonsäure aufgefaßt werden.

L. *Baryumdithionat mit Baryumchlorid.* $BaS_2O_6,BaCl_2,4H_2O$. — Verdunstet man eine Lsg. äquivalenter Mengen von $BaS_2O_6,2H_2O$ und $BaCl_2,2H_2O$, so scheidet sich anfangs das erstere Salz in reinem Zustande ab; später kristallisiert das Doppelsalz und schließlich $BaCl_2$. — Farblose, glänzende, kurz prismatische Kristalle, bis 7 mm lang und 3.5 mm dick. FOCK u. KLÜSS (*Ber.* 23, (1890) 3001).

		Krist.	FOCK u. KLÜSS.
2Ba	274	47.49	46.89
S_2O_2	160	27.73	27.42
2Cl	71	12.30	12.43
$4H_2O$	72	12.48	
$BaS_2O_6,BaCl_2,4H_2O$	577	100.00	

M. *Baryumfluorid mit Baryumchlorid.* $BaFl_2,BaCl_2$ (*vielleicht Baryumfluorochlorid.* BaFlCl). — Die Existenz dieser Verb. ergibt sich aus dem Erstarrungsdiagramm der verschiedenen Mischungen der Komponenten. Auf die ausführliche Diskussion des Erstarrungsdiagramms kann nur verwiesen werden. Die zahlenmäßigen Angaben sind folgende:

Gewichts-% $BaCl_2 : BaFl_2$	Mol.-% $BaCl_2 : BaFl_2$	Erstarrungsp.	Umwandlungsp.	Eutektikum	Dauer desselben in sec.
100 : 0.	100 : 0	958.9	924.5		
99.5 : 0.5	99.4 : 0.6	951.1	924.5		
98.5 : 1.5	98.2 : 1.8	932.9	924.5		
98.0 : 2.0	97.6 : 2.4	924.8	924.5		
97.1 : 2.9	96.6 : 3.4	915.6			
96.2 : 3.8	95.5 : 4.5	907.6			
92.6 : 7.4	91.3 : 8.7	883.1		843.1	5
89.3 : 10.7	87.5 : 12.5	864.1		846.3	18.5
87.7 : 12.3	85.7 ; 14.3	855.4		846.3	25
86.2 : 13.8	84.0 : 16.0	848.7		846.3	32.5
84.7 : 15.3	82.3 : 17.7	848.7		846.3	31
83.3 : 16.7	80.7 : 19.3	857.0		846.3	27
80.7 : 19.3	77.9 : 22.1	885.7		846.3	21
78.1 ; 21.9	75.0 : 25.0	910.0		846.3	7
70.0 : 30.0	66.2 : 33.8	975.4		843.1	
60.0 : 40.0	55.8 : 44.2	1001.5		834.0	
50.0 : 50.0	45.7 : 54.3	1005.0		927.0	
40.0 : 60.0	35.9 : 64.1	985.5		936.0	12
30.0 : 70.0	26.5 : 73.5	945.2		942.0	28
20.0 : 80.0	17.4 : 82.6	1058.1		942.0	22.5
10.0 : 90.0	8.5 : 91.5	1193.7		942.0	12.5

PLATO (*Z. physik. Chem.* 58, (1907) 359).

D. 3.69. SCHIFF; D.[24] 3.68. CLARKE u. STEPHAN (*Ber.* **12**, (1879) 1398). D. 3.710. SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg* **1873**; *J. B.* **1879**, 32). D.[20] 3.827. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **3**, 497; *J. B.* **1889**, 149). — Verliert das erste Mol. H_2O durch Erhitzen in trockener Luft auf 75°, das zweite selbst bei 120° nur langsam. BECKMANN. Durch Messung der Dissoziationsspannung des W. läßt sich auf die Existenz eines Dihydrates und eines Monohydrates schließen. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, 78; *J. B.* **1894**, 92). Der Wasserverlust findet in einer Atmosphäre von HBr in gleicher Weise statt, wie an trockener Luft; ein wesentlicher Verlust an HBr tritt auch beim Entwässern an der Luft nicht ein. KREIDER (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 350).

δ) *Wässrige Lösung.* — Es lösen sich

in 100 T. H_2O von:	0°	20°	40°	60°	80°	100°
T. $BaBr_2$:	98	104	114	123	135	149

KREMERS (*Pogg.* **99**, 43 u. 47; *J. B.* **1856**, 274). Weitere Löslichkeitsbestimmungen, auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von BaJ_2 in der Lsg.: ÉTARD (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 535); **3**, (1894) 275). — D. der Lsg. von 1 Mol. $BaBr_2$ in 100 Mol. H_2O bei 15 bis 20°: 1.133. MENDELEJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **1884**, [1] 184; *Ber.* **17**, (Ref.) 155; *J. B.* **1884**, 117). — D.[19.5] der Lsg. bei einem Gehalt von

%$BaBr_2$:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
D.[19.5]:	1.045	1.092	1.114	1.201	1.262	1.329	1.405	1.485	1.580	1.685	1.800

nach Bestimmungen von KREMERS (*Pogg.* **99**, 444; *J. B.* **1857**, 67), von GERLACH (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) berechnet. Ueber Volumveränderungen dieser Lsg.: KREMERS (*Pogg.* **105**, 360; *J. B.* **1858**, 41). Ueber das Dichtemaximum: DE COPPET (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1208). — Sdp. der gesättigten Lsg. 113°. KREMERS. Ueber Dampfdruckerniedrigung der Lsg.: TAMMANN (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 523: *Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 45). — Ueber Gefrierpunktserniedrigung in verd. Lsg. (dieselbe ist nicht völlig normal) JONES u. CHAMBERS (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 89; *C.-B.* **1900**, I, 708). —

Elektrisches Leitvermögen bei 25° nach JONES u. CHAMBERS:

v:	2	4	8	16	32	80	160	320	640	1280	3200	6400
μ:	147.7	162.4	176.5	190.9	202.0	218.5	228.8	241.5	249.2	257.1	270.8	280.8

Δ/m in 2.26-n Lsg. = 8.43°. JONES u. GETMAN (*Z. physik. Chem.* **49**, 385; *C.-B.* **1904**, II, 1088). Ueber das Vorhandensein von Hydraten in verschieden konz. Lsgg., berechnet unter Zuhilfenahme der Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigung und D.: JONES u. BASSETT (*Am. Chem. J.* **33**, 534; *C.-B.* **1905**, II, 194). — Ueber Dispersion der Lsg.: BARBIER u. ROUX (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 255, 419, 424; **4**, 9, 614, 620; *J. B.* **1890**, 391). — Molekulare elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Lsg.; 18.54, bezogen auf W. = 1. JAHN (*Wied. Ann.* **43**, 280; *J. B.* **1891**, 364). — Leitet man durch die wss. Lsg. lufthaltiges CO_2, so wird die Lsg. gelb gefärbt, während $BaCO_3$ ausfällt. LÖWIG, SCHILOW (*Z. physik. Chem.* **42**, (1903) 641). — Wird aus gesättigter Lsg. durch Zusatz einer Mischung gleicher Teile Ae. und konz. wss. HBr und Einleiten von HBr quantitativ ausgefällt Ggw. von Ca- oder Mg-Salzen stören diese Rk. nicht. Behandelt man eine Lsg. von $BaCl_2$ in gleicher Weise, so fällt ein Gemisch von $BaCl_2$ und $BaBr_2$ aus. THORNE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **18**, (1904) 441; *C.-B.* **1905**, I, 584; *Z. anorg. Chem.* **43**, 308).

Ein Gew.-T. $BaBr_2,2H_2O$ löst sich bei Zimmertemp. in:

Gew. T.:	$CH_3 \cdot OH$	$C_2H_5 \cdot OH$	$C_3H_7 \cdot OH$
	36	207	652

ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* **15**, 412; *J. B.* **1897**, 738). — Ll. selbst in absol. Alkohol, HÜNEFELD, PIRIA (*J. Chim. méd.* **14**, (1838) 65), HENRY (*J. Pharm.* **28**, 214). — Löslich in Aceton, EIDMANN (*Diss. Giessen* **1899**; *C.-B.* **1899**, II, 1014).

	Berechnet von Kreider.	Rammelsberg.	Löwig.	Kreider.
Ba	41.60	88.68	94	41.69
2Br	47.95			48.05
$2H_2O$	10.45	11.32	6	10.26
$BaBr_2,2H_2O$	100.00	100.00	100	100.00

B. *Baryumperbromit.* $BaBr_6$ (?). — Die Existenz einer solchen Verb. leitet Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **29**, 343; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, 58; *J. B.* **1883**, 164) aus thermochemischen Daten her: $BaBr_2 + 2Br_2(Gas) = BaBr_6 + 20.80$ Kal. (Salze gelöst in 60 Mol. H_2O.) — Eine Lsg. von 450 g $BaCl_2,2H_2O$ in 1000 g H_2O löst 115 g Br unter Entbindung von 0.56 cal. für 80 g Br. Verdünnen mit W. verändert die Lsg. nicht, jedoch entzieht ihr ein Luftstrom die Gesamtmenge des überschüssigen Broms. Berthelot (*Compt. rend.* **100**, 761; *J. B.* **1885**, 40). Der Gefrierpunkt einer wss. Lsg. von $BaBr_2$ wird durch Zugabe von Br nicht herabgedrückt, was gleichfalls auf die Existenz von Polybromiden schließen läßt. Eine Mischung von festem $BaBr_2$ mit Br verhält sich wie bei $CaBr_4$ beschrieben. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 113).

C. *Baryumhypobromit.* $Ba(OBr)_2$. — Löst man wenig Br in wss. $Ba(OH)_2$, so erhält man eine bleichende Fl., aus welcher nur geringe Mengen von $Ba(BrO_3)_2$ ausfallen; dieselbe hinterläßt beim Verdunsten im Vakuum gelbe Kristallblättchen, welche beim Trocknen auf Filtrierpapier dieses zur Entzündung bringen können. Balard. — Eine zur Zers. von Stickstoffverbb. geeignete Lsg. erhält man durch Auflösen von 900 g $Ba(OH)_2,8H_2O$ in drei Liter W. und Zugabe von 100 ccm Brom. Knop (*Ber.* **3**, (1870) 91; *C.-B.* **1870**, 294). Bildungswärme aus BaO (1 Aeq. in 6 Lit) + Br_2 bei 18° 11.40 Kal. Berthelot (*Compt. rend.* **84**, 680; *C. B.* **1877**, 317; *J. B.* **1877**, 109). — Die Lsg. verliert ihre Bleichkraft am Lichte, in der Wärme, sowie bei Zusatz von überschüssigem Br, welches das Ausfallen von $Ba(BrO_3)_2$ bewirkt. Balard.

D. *Baryumbromat.* $Ba(BrO_3)_2,H_2O$. — 1. Man versetzt die wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ mit überschüssigem Br, wobei $Ba(BrO_3)_2,H_2O$ ausfällt und $BaBr_2$ in Lsg. bleibt. Löwig. — 2. Man versetzt wss. $Ba(OH)_2$ mit Chlorbrom. Balard. — 3. Man fällt $BaCl_2$ mit $KBrO_3$. Löwig. Stas (*Atomgew. u. Proport.* 160). 100 T. $KBrO_3$ werden mit 74 T. $BaCl_2,2H_2O$ oder mit 160 T. entwässertem $Ba(CH_3CO_2)_2$ in sd. wss. Lsg. umgesetzt. Rammelsberg (*Pogg.* **90**, (1853) 16). — 4. Die Ausbeute bei der elektrolytischen Darst. ist geringer als diejenige beim $Ca(BrO_3)_2$ und $Mg(BrO_3)_2$; das $BaBr_2$ steht in seinem Verhalten bei der Elektrolyse zwischen dem $CaBr_2$ und dem KBr. Sarghel (*Z. Elektrochem.* **6**, 173; *J. B.* **1899**, 617). — Kleine, stark glänzende Kristalle des monoklinen Systems, isomorph mit $Ba(ClO_3)_2$. Rammelsberg. Monoklin; a : b : c = 1.1436 : 1 : 1.3828; $\beta = 93°2'$. Prismatische Kombination von m {110}, a {100}, r {$\bar{1}01$}. (110) : ($\bar{1}10$) = *82°24'; (100) : ($\bar{1}01$) = *138°31'; ($10\bar{1}$) : (110) = 60°30'; ($\bar{1}10$) : ($01\bar{1}$) = 54°6'. A. Eppler (*Z. Kryst.* **30**, (1899) 132). — D. 3.82, Topsöe; $D.^{17}$ 4.0395; $D.^{18}$ 3.9918, Clarke u. Storer (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **14**, 281; *J. B.* **1877**, 43). — Verliert seinen W.-Gehalt vollständig erst über 200°; der Rückstand zerfällt bei stärkerem Erhitzen unter stürmischer Gasentwicklung und Feuererscheinung; es bildet sich O und $BaBr_2$, ohne daß dabei $Ba(BrO_4)_2$ entsteht. Rammelsberg. Nach Stas entweicht bei der Zers. auch Br. Verliert sein Kristallwasser im trockenen Luftstrome bei 170°. Die Zers. beginnt bei 260 bis 265°, bei 300 bis 305° verläuft sie heftiger, anfangs unter starkem Knistern und Abgabe von Br-Dämpfen, später gleichmäßiger und ruhig. Es entweichen hierbei bei 280° während je 20 Min. anfangs 0.39%, dann steigend bis 1.44%, dann wieder geringere Mengen Sauerstoff. Bei 298° steigt der Verlust in je 20 Min von 1.79 bis 9.38%; bei 300° ist er noch etwas größer. Potilitzin (*J. russ. phys. Ges.* **19**, 339; *J. B.* **1887**, 262). — Zeigt Triboluminescenz. Trautz u. Schorigin (*Z. Elektrochem.* **11**, 306; *C.-B.* **1905**, II, 10). — Verpufft beim Aufstreuen auf glühende Kohlen mit grüner Flamme. Balard. Zersetzt sich bei Zugabe von konz. H_2SO_4 oder HCl unter Abscheidung von Br. — Löst sich in 130 T. k., in 24 T. sd. Wasser. Rammelsberg (*Pogg.* **52**, (1841) 81 u. 86). — Vermag keine übersättigten Lsgg. zu bilden. Potilitzin (*J. russ. phys. Ges.* **25**, 73; *J. B.* **1893**, 104).

Löslichkeit von $Ba(BrO_3)_2$ in W. nach Trautz u. Anschütz (*Z. physik. Chem.* **56**, (1906) 240):

Temp.	−0.034° ± 0.004° (eutekt. Punkt)	0°	10°	20°	25°	30°	40°
% $Ba(BrO_3)_2$	0.280	0.286	0.439	0.652	0.788	0.95	1.31

Temp.	50°	60°	70°	80°	90°	98.7°	99.65° (Sdp. bei 740 mm).
% $Ba(BrO_3)_2$	1.72	2.271	2.922	3.521	4.26	5.256	5.39

Bodenkörper war in allen Fällen $Ba(BrO_3)_2,H_2O$.

Unl. in Aceton. Eidmann.

Rammelsberg fand 33.64, 33.16 % Ba; ber. für $Ba(BrO_3)_2,H_2O$ 33.33 % Ba; Marignac (*Ann. Min* [5] **12**, (1857) 64) fand 37.51 % BaO; ber. 37.27 % BaO.

E. *Baryumperbromat.* — Aus der wss. Lsg. von $HBrO_4$ fällt $BaCl_2$ einen weißen, grobkörnigen Nd., der in sd. W. wl. ist. Kämmerer (*J. prakt. Chem.* **90**, 190; *J. B.* **1863**, 100). — Wird in Kristallen erhalten, wenn man die wss. Lsg. von $KBrO_4$ mit $BaCl_2$ und A. vermischt. Muir (*J. Chem. Soc.* **27**, (1874) 325).

F. *Baryumbromid-Ammoniak.* $BaBr_2,8NH_3$. — Man kondensiert auf frisch geschmolzenem, in einer mit Hahn versehenen Röhre befindlichem $BaBr_2$ gasförmiges NH_3 bei −30° und läßt später den Ueberschuß des NH_3 bei 0° entweichen. Die Tension ist erst nach mehreren Stunden konstant; das Prod. enthielt dann auf 1 Mol. $BaBr_2$ 7.983 und 8.02 Mol. NH_3. Dampftension bei 35.4° 760 mm. — Reagiert bei Ggw. von flüss. NH_3 und K nach: $BaBr_2 + 2KNH_3 = 2KBr + Ba(NH_2)_2 + H_2$. Joannis (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1244).

G. *Baryumbromat mit Baryumnitrat.* — Mischkristalle dieser beiden Salze enthalten höchstens 16 Mol. $Ba(NO_3)_2$ auf 1 Mol. $Ba(BrO_3)_2$, bzw. 21 Mol. $Ba(BrO_3)_2$ auf 1 Mol. $Ba(NO_3)_2$. Die ersteren entstehen aus Lsgg. von 3 Gew.-T. $Ba(NO_3)_2$ und einem Gew.-T. $Ba(BrO_3)_2$ in wasserfreien, regulären Kristallen von der Form des reinen Nitrats als doppelbrechende Oktaeder und Würfel, D. 3.241. Die letzteren scheiden sich aus Lsgg. gleicher Gew.-T. der Komponenten wasserhaltig in der Form des reinen Bromats als millimetergroße Kriställchen, D. 3.762, ab. Traube (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 134).

		Traube.
Ba	50.79	50.85
Br	3.50	3.39
N	9.81	9.80
O	35.72	35.71
$16Ba(NO_3)_2,Ba(BrO_3)_2$	100.00	99.75

		Traube.
Ba	33.83	33.84
Br	37.71	37.49
N	0.31	0.36
O	23.71	23.72
H_2O	4.44	4.27
$Ba(NO_3)_2,H_2O,21[Ba(BrO_3)_2,H_2O]$	100.00	100.00

H. *Baryumfluorid mit Baryumbromid.* $BaFl_2,BaBr_2$ (*vielleicht Baryumfluorobromid*, BaFlBr.) — Man erhitzt eine Mischung von 10 T. $MnFl_2$ und 60 T. $BaBr_2$ eine Stunde lang auf 800 bis 1000°. In der erkalteten Schmelze zeigen sich schöne, durchsichtige, farblose Tafeln, welche sich zum Teil mechanisch loslösen lassen. Der Rest wird mit k. A. ausgezogen, und durch Dekantation getrennt. — Kristallisiert schöner als das Fluorochlorid. $D.^{18}$ 4.96. — Gegen Reagentien verhält es sich ähnlich wie dieses. Defacqz (*Compt. rend.* **138**, (1904) 197; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 355).

		Defacqz.	
Ba	58.05	60.15	58.67
Fl	8.06	8.00	32.92
Br	33.89	32.56	
$BaFl_2,BaBr_2$	100.00	100.71	

J. *Baryumchlorid mit Baryumbromid.* $BaCl_2.BaBr_2$. (*Vielleicht Baryumchlorobromid*, BaClBr). — Bildungswärme: $BaCl_2 + BaBr_2 = BaCl_2, BaBr_2 + 3.00$ Kal. (in der Kälte) Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **29**, 343; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, 58; *J. B.* **1883**, 164).

Baryum und Jod.

Uebersicht: A. Baryumjodid. a) Basisches, BaO,BaJ_2, S. 74. — b) Normales, BaJ_2, S. 75. — B. Polyjodide des Baryums, S. 77. — C. Baryumjodat, $Ba(JO_3)_2$, S. 77. — D Baryumperjodate, S 78. — E. Baryumfluorid mit Baryumjodid, $BaFl_2,BaJ_2$, S. 80. — F. Polybromojodide des Baryums, S. 80.

A. *Baryumjodid.* a) *Basisches.* BaO,BaJ_2. α) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Durch Stehenlassen der Verb. β) im Vakuum über H_2SO_4. — Löst sich in

zwei Mol. verd. HJ bei 20° unter Entwicklung von 33.3 Kal.; Bildungswärme: $BaJ_2 + BaO + 2H_2O$ (flüss.) . . . + 32.7 Kal.; desgl. $2H_2O$ (fest) . . . + 29.9 Kal. — Enthielt 42.7% J; ber. 43.1%. TASSILY (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 727; *Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 55).

β) *Mit* 9 *Mol.* H_2O. — Eine kaltgesättigte Lsg. von $Ba(OH)_2$ wird mit dem gleichen Gewicht kristallisiertem BaJ_2 versetzt und auf $^2/_3$ des Volumens eingekocht. Nachdem heiß filtriert war, scheidet sich das Oxyjodid beim Abkühlen in reinem Zustande aus. TASSILY. — 2. Man löst in einer kaltgesättigten Lsg. von $Ba(OH)_2$ und BaJ_2 durch Erwärmen noch mehr $Ba(OH)_2$ und soviel BaJ_2, daß dasselbe bei Erkalten noch auskristallisiert. Es kann aus dem entstehenden Prod. wegen seiner großen Zerfließlichkeit durch Abpressen leicht entfernt werden. Das entstehende Salz war durch 2.78% $BaO,9H_2O$ verunreinigt. — Kurze, glasglänzende, geriefte, durchscheinende, dicknadelförmige Prismen mit undeutlich ausgebildeten Enden. Nicht zerfließlich und in lufthaltigen Gefäßen vollkommen weiß bleibend. — Schmilzt bei schnellem Erhitzen, verhält sich dabei ähnlich wie die analoge Cl- und Br-Verb., wird jedoch durch den O der Luft zersetzt. Bei 120° enthält es nur noch ein Mol. H_2O. BECKMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **27**, (1883) 134). — Löst sich in 2 Mol. verd. HJ bei 20° unter Entw. von 11.76 Kal.; Bildungswärme: $BaJ_2 + BaO + 9H_2O$ (flüss.) . . . + 54.24 Kal.; desgl. + $9H_2O$ (fest) . . . + 41.64 Kal. TASSILY.

		TASSILY.	
	Berechnet.	Gefunden.	
Ba	38.81	38.62	38.55
J	35.97	35.67	35.42

b) *Normales.* BaJ_2. *Mit verschiedenem Wassergehalt.* — Bildet sich unter Feuererscheinung bei der Einw. von HJ auf glühendes BaO, oder bei derjenigen von J auf $Ba(OH)_2$; in letzterem Falle entsteht als Nebenprod. $Ba(JO_3)_2$. — 1. Man versetzt ein Gemenge von $BaSO_3$ und $Ba(OH)_2$ mit Jod: $BaSO_3 + Ba(OH)_2 + 2J = BaJ_2 + BaSO_4 + H_2O$. WAGNER (*Bayr. Kunst- u. Gewerbebl.* **1862**, 235; *Wagners Jahresber.* **1862**, 260). — 2. Man zersetzt eine wss. Lsg. von BaS mit Jod. HENRY. — 3. Man läßt J auf eine erhitzte, wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ einwirken, reduziert das neben BaJ_2 entstehende Jodat durch Einleiten von H_2S und dampft zur Trockne. KERN (*Chem. N.* **31**, 244; *J. B.* **1875**, 199). — 4. Man bringt P mit J unter W. zusammen und setzt hierauf die sich bildende Lsg. von HJ und H_3PO_4 mit $BaCO_3$ um. LIEBIG, vgl. Bd. II, 1, S. 113. — Ganz reines, wasserfreies Salz erhält man durch Erhitzen des wasserhaltigen im Strome von HJ; Erhitzen in N führt nicht zum Ziel. TASSILY (*Compt. rend.* **120**, 733; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 449; *J. B.* **1895**, 770; *Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 113).

Bildungswärme: (Ba,J_2,aq) = 144.02 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117). Lösungswärme von $BaJ_2,7.17H_2O$ in 500 Mol. H_2O = —6.85 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 323; *J. B.* **1877**, 120). Lösungswärme der wasserfreien Verb. bei 16°: 10.3 Kal. Bildungswärme Ba (fest) + J_2 (gasf.) = BaJ_2 . . . . + 13.7 Kal.; desgl. J_2 (fest): 2.9 Kal. TASSILY. — Das wasserhaltige Salz bildet große, rhombische Kristalle, isomorph mit $BaBr_2,2H_2O$. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.4580 : 1 : 1.1528; β = 112°58. Kleine prismatische Kristalle, m{110}, a{100}, c{001}, n{111}, o{$\bar{1}$11}. (110):(1$\bar{1}$0) = *106°38′; (110):(001) = 76°31′; (100):(001) = *67°2′; (111):(110) = 31°59½′; (111):($\bar{1}$11) = 55°57′. Opt. Achsenebene {010}. MÜGGE (*N. Jahrb. Miner.* **1**, (1898) 130). S. a. GROTH *Chem. Kryst.* **1906**, I, 241). — Kristallisiert nach WERTHER mit 2 Mol. H_2O, nach CROFT (*Chem. Gaz.* **1856**, 125; *J. B.* **1856**, 333) mit 7 Mol. H_2O, was von WERTHER bestritten wird. THOMSEN (*Ber.* **10**, (1877) 1343) untersuchte den W.-Gehalt analytisch wie auch nach kalorimetrischen Methoden; er erhielt stets eine Verb. mit 7 Mol. H_2O (gef. 25.20; ber. 24.37), niemals eine solche mit 2 Mol. H_2O. Genaue Angaben gibt BECKMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **27**,

N. 26, 173; *C.-B.* 1872, 727). — Ll. in k. HCl unter dunkelgelber Färbung und Entw. von Chlor. Wl. in w. HNO_3. RAMMELSBERG. Löslich in 3333 T. W. von 18°, in 625 T. sd. Wasser, GAY-LUSSAC; das wasserfreie Salz löst sich in 1746 T. W. von 15°, in 600 T. sd. Wasser, RAMMELSBERG, in 3018 T. W. von 13.5°, in 681 T. W. von 100°. KREMERS (*Pogg.* 84, 271; *J. B.* 1855, 294).

Löslichkeit von $Ba(JO_3)_2$ in W. nach TRAUTZ u. ANSCHÜTZ (*Z. physik. Chem.* 56, (1906) 242):

Temp.	−0.046° ± 0.002° (eutekt. Punkt)	10°	20°	25°	30°	40°	50°
% $Ba(JO_3)_2$	0.008	0.014	0.022	0.028	0.031	0.041	0.056

Temp.	60°	70°	80°	90°	99.2° (Sdp. bei 735 mm Druck)
% $Ba(JO_3)_2$	0.074	0.093	0.115	0.141	0.197

Bodenkörper war in allen Fällen $Ba(JO_3)_2,H_2O$.

Unl. in Aceton. EIDMANN.

	Berechnet von DITTE.	RAMMELSBERG.	MILLON.	DITTE.
BaO	30.16	96.04	30.40	30.15
J_2O_5	66.27			66.30
H_2O	3.57	3.96	3.40	3.61
$Ba(JO_3)_2,H_2O$	100.00	100.00		100.06

D. *Baryumperjodat.* — Wegen der Nomenklatur vgl. Bd. II, 1, S. 128. — a) $5BaO.J_2O_7$. — Durch Erhitzen von BaJ_2 im trockenen Luftstrom nach: $5BaJ_2 + 6O_2 = Ba_5J_2O_{12} + 4J_2$. SUGIURA (*J. Chem. Soc.* 35, (1879) 118). Ein basisches Perjodat entsteht auch beim Erhitzen von J mit BaO_2 oder $BaCO_3$ an der Luft (vgl. unten), nicht aber, wenigstens mit $BaCO_3$, in einer Atmosphäre von CO_2; BaJ_2 bildet sich hierbei nicht. GROSS u. SUGIURA (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 409). — 2. Beim Glühen einer der folgenden Verbb.: α) von $Ba(JO_3)_2$; β) der Verb. d) und e); γ) eines Gemenges von BaJ_2 und BaO_2; δ) eines Gemenges von BaO_2 und J. In allen diesen Fällen besteht der Glührückstand aus $5BaO,J_2O_7$ oder diese Verb. entsteht beim Behandeln des Glührückstandes mit Wasser. — *Bemerkung zu α).* Glüht man $Ba(JO_3)_2$ in einem Porzellanrohr in lebhaftem Kohlenfeuer, so vollzieht sich die Rk. nach: $5Ba(JO_3)_2 = 5BaO,J_2O_7 + 8J + 18O$; der gelbliche Rückstand wird beim Behandeln mit W. weiß, er gibt dabei höchstens 1% BaJ_2 ab und hinterläßt einen in W. unl., in verd. HNO_3 löslichen Rückstand, aus dessen Lsg. durch $AgNO_3$ ein Nd. von $5Ag_2O,J_2O_7$ gefällt wird. RAMMELSBERG (*Pogg.* 137, 315; *J. B.* 1869, 223; auch *Pogg.* 44, (1838) 577) hält den Rückstand für eine Baryumtrioxyd enthaltende Verb. der Formel $BaJ_2,4BaO_3$, welche durch W. unter B. von Perjodat zerlegt wird. — *Zu δ).* Erhitzt man das durch Glühen von $Ba(NO_3)_2$ erhaltene, BaO enthaltende BaO_2 gepulvert mit J in einem langhalsigen Kolben, so schmilzt es unter heftiger Rk., siedet, entwickelt viel J und hinterläßt bei stärkerem Erhitzen eine zusammenhängende, gelbe M. (der *Jodbaryt* von GAY-LUSSAC) von der Zus. $Ba_3J_2O_4$, welche durch W. nach: $4Ba_3J_2O_4 + 4H_2O = 4Ba(OH)_2 + 3BaJ_2 + 5BaO,J_2O_7$ zerlegt wird. — In gleicher Weise geben 100 T. reines BaO_2 138.9 bis 142.6 (ber. 137.5) T. eines Rückstandes der Zus. Ba_2JO_4, welcher durch W. nach: $16Ba_2JO_4 + 4H_2O = 4Ba(OH)_2 + 3BaJ_2 + 5(5BaO,J_2O_7)$ zerlegt wird. RAMMELSBERG. — Das nach α) dargestellte $5BaO,J_2O_7$ zersetzt sich beim Erhitzen in einem Strome von H größtenteils unter B. von H_2O, BaJ_2 und BaO, wobei es mit grünlichem Lichte heftig erglüht und schmilzt. — Unl. in W., löslich in HNO_3. RAMMELSBERG.

	Berechnet von SUGIURA.	RAMMELSBERG.	SUGIURA.
5Ba	60.56	60.07	60.19
2J	22.43	21.83	21.98
12O	17.01		
$5BaO,J_2O_7$	100.00		

b) $3BaO,J_2O_7,6H_2O$. — Man versetzt eine verd. wss. Lsg. von $NaJO_4$ mit NH_3 und tropft die Lsg. in eine solche von $Ba(NO_3)_2$. IHRE (*Om öfverjodsyrans mättningskap.,* Örebro 1869, 17). Vgl. c).

		Ihre.
3BaO	49.29	49.45
2J	27.11	
7O	12.02	11.93
$6H_2O$	11.58	11.65
$3BaO,J_2O_7,6H_2O$	100.00	

c) $5BaO,2J_2O_7,5H_2O$.(?) — Aus den Lsgg. von a) oder d) in HNO_3 oder beim Versetzen angesäuerter Lsgg. von Ba-Salzen mit Alkaliperjodaten fällt überschüssiges NH_3 einen amorphen, voluminösen Nd., welcher beim Trocknen ein weißes, lockeres, nicht kristallinisches Pulver ergibt. Dieser Nd. enthält bei Anwendung von $2BaO,J_2O_7$ in der Regel 4 At. J auf 5 At. Ba; es geht hierbei $^1/_5$ sämtlichen Jods, jedoch kein Ba in das Filtrat über, woraus auf eine Umsetzung nach: $5(2BaO,J_2O_7) = 2(5BaO,2J_2O_7) + J_2O_7$ geschlossen werden muß. Fällt man jedoch bei Siedetemp. mittels eines großen Ueberschusses von NH_3 und wäscht mit h. W. aus, so bleibt etwa $^1/_4$ des J gelöst und der Nd. scheint der Zus. $8BaO,3J_2O_7$ zu entsprechen. — Der in erster Weise erhaltene Nd. verliert über H_2SO_4 3.2 % bei 200° im ganzen 13 % H_2O. Bei weiterem Erhitzen verhält er sich wie d). Rammelsberg (*Pogg.* **134**, 395; *J. B.* **1868**, 162). Früher hatte Rammelsberg (*Pogg.* **44**, (1838) 572) die Formel $5BaO,2J_2O_7$, $5H_2O$ aufgestellt, welche auch Lautsch (*J. prakt. Chem.* **100**, (1867) 97) annimmt.

d) $2BaO,J_2O_7$. — Entsteht beim Fällen von Alkaliperjodaten mit der Lsg. von Ba-Salzen sowie beim Eintropfen von wss. $Ba(OH)_2$ in wss. HJO_4, bis das Gemisch noch gerade sauer ist. Bei Anw. von $NaJO_4$ steigert sich noch die saure Rk. der Lsg.: $2NaJO_4 + 2Ba(NO_3)_2 + H_2O = 2BaO,J_2O_7 + 2NaNO_3 + 2HNO_3$, bei Anw. von $2K_2O,J_2O_7$ bleibt die Rk. neutral. Rammelsberg (*Pogg.* **134**, 391; *J. B.* **1868**, 162). Auch bei Zusatz von wss. $Ba(OH)_2$ zu der Lsg. von $2Na_2O.J_2O_7$ bei Ggw. von etwas HNO_3 fällt die gleiche Verb. aus. Langlois (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 259; *J. B.* **1852**, 345); Lautsch.

α) Wasserfrei. — Wurde einmal als deutlich kristallinischer Nd. aus der mit viel HNO_3 versetzten Lsg. von $2Na_2O,J_2O_7$ durch HNO_3 gefällt. Rammelsberg. — Die Verbb. *β)* und *γ)* werden bei 240° wasserfrei, entwickeln bei höherer Temp. O, wobei sich $Ba(JO_3)_2$ bildet, bei noch höherem Erhitzen entweicht O und J und es hinterbleibt $5BaO,J_2O_7$. Rammelsberg.

			Rammelsberg (Mittel).
2Ba	274	40.77	39.86
2J	254	37.80	39.19
9O	144	21.43	
$2BaO,J_2O_7$	672	100.00	

β) Mit 3 *Mol.* H_2O. — Die Verb. *γ)* enthält nach dem Trocknen bei 100° 41.35 %, Langlois, 40.13 % BaO, Lautsch; ber. für $2BaO,J_2O_7,3H_2O$: 42.14 %.

γ) Mit 7 *bzw.* 8 *Mol.* H_2O. — Der anfangs voluminöse Nd. wird bald kristallinisch und enthält dann gewöhnlich 7 Mol. H_2O, welche über H_2SO_4 nicht entweichen. Bei 100° verliert es 9.35 % H_2O, ber. für 4 Mol. 9.02 % bei 220° bis 240° verliert es den Rest. Ll. in verd. HNO_3. Rammelsberg. — Wird durch ein Gemenge von Ammoniumkarbonat und NH_3 nicht zersetzt, auch nicht beim Kochen mit ammoniakalischem $(NH_4)_2SO_4$ oder $(NH_4)_2C_2O_4$. Kämmerer (*Z. anal. Chem.* **12**, 377; *C.-B.* **1874**, 197). — In NO verliert es bei 388° viel J und hinterläßt BaJ_2. Auden u. Fowler (*Chem. N.* **72**, 163; *J. B.* **1895**, 561).

			Rammelsberg (Mittel).
2Ba	274	33.57	33.70
2J	254	31.13	31.43
9O	144	17.65	
$8H_2O$	144	17.65	16.17
$2BaO,J_2O_7,8H_2O$	816	100.00	

Ihre fand die gleiche Zus., doch verloren die von ihm erhaltenen Kristalle bei 100° noch kein H_2O. — Zwei andere Substanzproben, welche anscheinend bei Ggw. von mehr

Säuren. erhalten waren, enthielten 35.40% Ba, 32.80% J und 35.18% Ba, 30.85% J, 13.80% H_2O, also 1 Mol. H_2O weniger. Ber. für $6H_2O$: 35.13% Ba, 32.57% J, 13.85% H_2O. RAMMELSBERG.

e) $5BaO,3J_2O_7,18H_2O$. — Wurde einmal (statt der sich gewöhnlich ausscheidenden Verb. d)) erhalten, als die Lsg. eines der basischeren Salze in wss. HJO_4 mit NH_3 gefällt wurde. Größere, rötliche Kristalle, welche von W. unter Zurücklassung von d) zersetzt werden. Enthielt 31.45% Ba, 34.50% J; ber. 31.32 Ba, 34.85 J. RAMMELSBERG (*Pogg.* **134**, (1868) 393).

f) BaO,J_2O_7. — $Ba(JO_4)_2$. — Tropft man $Ba(OH)_2$-Lsg in eine überschüssige wss. Lsg. von HJO_4, oder löst man die Verb. d) in dieser S., so kann man eine Lsg. darstellen, welche auf 1 At. Ba 2.2 At. J enthält; doch setzt diese Lsg. beim Verdunsten wieder die Verb. d) ab und in der Mutterlauge bleibt nur wenig Ba. Das $Ba(JO_4)_2$ scheint daher zwar in der Lsg. vorhanden zu sein, ließ sich jedoch in festem Zustande nicht erhalten. RAMMELSBERG.

E. *Baryumfluorid mit Baryumjodid.* $BaFl_2,BaJ_2$ (*vielleicht Baryumfluorojodid*, BaFlJ). — Analog der Verb. $BaFl_2,BaBr_2$ (vgl. S. 74) aus einem Mol. $MnFl_2$ und 2 Mol. BaJ_2, durch Erhitzen auf 800° während einer Stunde und Erschöpfen der M. mit Alkohol. — Aeußerlich der Br-Verb. ähnlich, jedoch sehr hygroskopisch. Bräunt sich an der Luft schnell unter Freiwerden von etwas Jod. A., welcher nicht absol. ist, zers. allmählich auch in der Kälte, desgl. Ae.; die Lsgg. werden rotbraun infolge Freiwerdens von Jod. Kaltes W., schneller h. W., verd. HCl und HNO_3 wirken in gleicher Weise. Verd. oder konz. H_2SO_4 gibt schon in der Kälte HFl und $BaSO_4$. DEFACQZ (*Compt. rend.* **138**, (1904) 197; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 357).

		DEFACQZ.	
Ba	48.41	48.90	49.05
Fl	6.71	6.60	
J	44.87	44.10	44.00
$BaFl_2,BaJ_2$	99.99	99.60	

F. *Polybromojodide des Baryums.* — Die Existenz solcher Verbb., z. B. von $BaBr_4J_2$ wird wahrscheinlich durch die Resultate kryoskopischer Beobachtungen; in festem Zustande ließen sich dieselben nicht isolieren. Vgl. $BaBr_6$, S. 73. MEYER.

Baryum und Phosphor.

Uebersicht: I. *Baryumphosphid.* Ba_3P_2, S. 80. — II. *Baryum, Phosphor und Sauerstoff.* A. Baryumhypophosphit. $BaH_4(PO_2)_2$, S. 81. — B. Baryumphosphite, S. 82. — C. Baryumpyrophosphit. $BaH_2P_2O_5$, S. 83. — D. Baryumhypophosphate, S. 83. — E. Baryumorthophosphate, S. 84. — F. Baryumpyrophosphate, S. 87. — G. Baryumtriphosphat. $5BaO,3P_2O_5$, S. 92. — H. Baryumtetraphosphat. $3BaO,2P_2O_5$, S. 92. — J. Baryummetaphosphate, S. 92. — III. *Baryum, Phosphor und Stickstoff.* A. bis J. Baryumsalze der Phosphorstickstoffsäuren, S. 94. — K. Ammoniumbaryummetaphosphat, S. 94. — L. Baryumnitrat mit Baryummetaphosphat, S. 94. — IV. *Baryum, Phosphor und Schwefel.* A. Baryumdithioorthophosphat. $Ba_3(PO_2S_2)_2$, S. 94. — B. Baryumsulfat mit Baryummetaphosphat, S. 95. — C. Baryumnitrilodithiophosphat $N:P<^{S}_{S}>Ba,H_2O$, S. 95. — V. *Baryum, Phosphor und Halogene.* A. Bayumfluorophosphat. $3Ba_3(PO_4)_2,BaFl_2$, S. 95. — B. Baryumchlorophosphate, S. 96.

I. **Baryumphosphid.** — Darst. und Eigenschaften analog dem Sr_3P_2, vgl. dieses. Zur Darst. erhitzt man ein mit Terpentinöl angemachtes Gemisch von 100 T. $Ba_3(PO_4)_2$ mit 16 T. Ruß mittels eines Stromes von 950 Amp. und 45 Volt. — Schwärzliche Stücke von glänzend kristallinischem Bruch. D. 3.183. — Chemisches Verhalten vgl. Sr_3P_2, doch verbrennt es in Cl erst bei 90°, im Br-Dampf bei 260° bis 300°. JABOIN (*Compt. rend.* **129**, (1899) 765). — In weniger reinem Zustande ist das Phosphid bereits lange Zeit bekannt. Leitet man P in Dampfform über rotglühendes BaO, so erhält man ein braunschwarzes, metallglänzendes, ziemlich hartes und leichtflüssiges Gemenge von Ba_3P_2 mit Baryumphosphat; in einer Atmosphäre von H nehmen 100 T. BaO 35.06 T. P auf. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* **32**, (1826) 364) berechnet hieraus die Zus. des Rk.-Prod. zu 1 Mol. $Ba_2P_2O_7$ und 5 Mol. eines Phosphides der Zus. BaP_2, wobei 34.69 T. P absorbiert werden müßten. Dieses Prod. zerfällt mit W. unter B. von PH_3 und $Ba(H_2PO_2)_2$. DULONG (*Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 14).

Es wird durch Cl in der Kälte nicht merklich zersetzt, liefert aber beim Erhitzen unter Erglühen PCl_3, $BaCl_2$ und Baryumphosphat. DUMAS.

		JABOIN.	
Ba	86.892	86.409	87.636
P	13.107	13.509	12.363
Ba_3P_2	99.999	99.918	99.999

II. Baryum, Phosphor und Sauerstoff. A. *Baryumhypophosphit.* $BaH_4(PO_2)_2$. — 1. Aus Baryumphosphid und Wasser. — 2. Man kocht eine wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ mit P, solange sich noch PH_3 entwickelt, filtriert das gebildete Phosphat ab und läßt das Filtrat verdunsten; durch Umkristallisieren zu reinigen. H. ROSE (*Pogg.* **9**, (1827) 370; **12**, (1828) 83). Anstatt zu kochen kann man das fast völlig mit Fl. gefüllte Gefäß in der Wärme aufbewahren; auch kann man anstatt $Ba(OH)_2$ eine Lsg. von BaS benutzen, welche bereits in der Kälte durch P entfärbt wird und beim Erwärmen $Ba(SH)_2$ und $BaH_4(PO_2)_2$ unter heftiger Entw. von H, H_2S und PH_3 bildet. Das $Ba(SH)_2$, welches durch P nicht angegriffen wird, kann durch Digestion mittels $PbCO_3$ beseitigt werden. WURTZ (*Ann.* **43**, (1842) 323).

a) *Wasserfrei.* — Hinterbleibt beim Trocknen von b) bei 100°. Kristallisiert auch aus der Lsg. von b) in überschüssiger H_3PO_2. Glänzende, quadratische Tafeln. Sonstige Eigenschaften vgl. bei b). Enthielt 56.92 % BaO; ber. 57.3 %. WURTZ.

b) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Kristallisiert beim Erkalten der h. wss. Lsg., H. ROSE, oder beim vorsichtigen Vermischen derselben mit Alkohol, WURTZ. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1872**, 419) erhielt aus wss. Lsg. stets nur dieses Hydrat. — Farblose, durchsichtige Kristalle des monoklinen Systems. RAMMELSBERG; TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* **69**, [2] (1873) 19). a : b : c = 1.575 : 1 : 2.00; β = 100°20'. Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, r{101}, r'{$\bar{1}$01}, q{011}, p{110}, o{112}, o'{$\bar{1}$12}, s{211}. Prismatisch nach der b-Achse. (100) : (001) = *79°40'; (100) : (101) = *24°10'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 126°20'; (100) : (10$\bar{1}$) = 62°3'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 114°20'; (110) : (001) = 14°25'; (112) : (001) = 46°19'; ($\bar{1}$12) : (001) = 52°44'; (112) : (1$\bar{1}$2) = 75°14'; ($\bar{1}$12) : ($\bar{1}\bar{1}$2) = 84°26'; (001) : (211) = 38°58'; (211) : (2$\bar{1}$1) = 68°28'. Häufig Zwillinge nach r'. RAMMELSBERG (*Handb.* **1881**, 531). — D.[10] 2.8718; D.[17] 2.8971. CLARKE u. MOHR (*Am. J. sci. Sill.* [3] **14**, 281; *J. B.* **1877**, 44); D. 2.839 bis 2.911, SCHRÖDER (*Ber.* **11**, (1878) 2130). — In trockenem Zustande luftbeständig, WURTZ, verliert über konz. H_2SO_4 nicht an Gewicht. RAMMELSBERG. Bei 100° entweichen 6.28 %, WURTZ, bei 100° bis 150° im Mittel 6.26 % H_2O. RAMMELSBERG. Das entwässerte Salz färbt sich beim Erhitzen unter Luftabschluß rötlich, entwickelt selbstentzündlichen PH_3, wobei etwas gelber P sublimiert. Bei gelindem Glühen hinterbleiben 87.02 % bis 87.40 % eines pulvrigen Rückstandes, welcher 1.5 bis 2.0 % der ursprünglich angewandten Substanz an rotem P enthält; dieser Rückstand ist ll. in HCl und besteht nach ROSE aus $Ba_2P_2O_7$, nach RAMMELSBERG aus einem Gemenge von 6 Mol. $Ba_2P_2O_7$ und 1 Mol. $Ba(PO_3)_2$. Die Zers. beim Glühen erfolgt also nach: $2BaH_4(PO_2)_2 = 2PH_3 + H_2O + Ba_2P_2O_7$, ROSE; nach: $13BaH_4(PO_2)_2 = 12PH_3 + 4H_2O + 8H + 6Ba_2P_2O_7 + Ba(PO_3)_2$, RAMMELSBERG. Das kristallwasserhaltige Salz liefert beim Erhitzen mit HNO_3 103.5 % $Ba(PO_3)_2$. RAMMELSBERG. — Erhitzt man die konz. Lsg. mit KOH, so fällt $BaHPO_3$ aus und es entwickeln sich reichliche Mengen von H nach: $BaH_4(PO_2)_2 + 2KOH = BaHPO_3 + K_2HPO_3 + 4H$. WURTZ. Löslich in 3.5 T. k., in 3 T. sd. W., unl. in Alkohol. WURTZ (*Ann.* **43**, (1842) 323); H. ROSE (*Pogg.* **9**, (1827) 370; **12**, (1828) 83). Lösungswärme von $BaH_4(PO_2)_2,H_2O$ in 800 Mol. H_2O: 0.29 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, 165; *Ber.* **11**, 1021; *J. B.* **1877**, 83).

	Berechnet von RAMMELSBERG.		ROSE.	WURTZ.	RAMMELSBERG.
Ba	137	48.07	46.77	47.85	48.30
4H	4	1.40		1.58	
2P	62	21.75			22.56
4O	64	22.47			
H_2O	18	6.31		6.28	6.24
$BaH_4(PO_2)_2,H_2O$	285	100.00			

B. *Baryumphosphit.* a) *Normales.* $BaHPO_3$. — Fällt bei Zusatz einer Lsg. von $BaCl_2$ zu einer solchen von $(NH_4)_2HPO_3$ erst im Laufe einiger Zeit in Form einer weißen Kristallrinde aus, welche an trockner Luft verwittert. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 2, (1816) 231). — Aus der wss. Lsg. von $BaH_4(PO_3)_2$ fällt die gleiche Verb. auf Zusatz von selbst sehr wenig NH_3 aus. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1872**, 418; vgl. auch *Ber.* 9, (1876) 1577; *Ber. Berl. Akad.* **1876**, 537) (gegen ROSE). — Die lufttrockene Verb. bildet ein feinkristallinisches Pulver, welches beim Erwärmen an Gewicht verliert; das Gewicht wird erst bei 200° bis 250° konstant, doch beträgt der gesamte Gewichtsverlust im Mittel nur 1.71 %, ber. für 1/3 Mol. H_2O 1.31%. RAMMELSBERG. Die getrocknete Verb. entwickelt beim Glühen H, welcher infolge Beimengung von Spuren PH_3 einen Geruch besitzt; H_2O entwickelt sich nicht oder nur in Spuren; als Rückstand bleibt an der Luft gelb werdendes $Ba_2P_2O_7$. H. ROSE (*Pogg.* 9, (1827) 23); RAMMELSBERG. — Beim Eindampfen mit HNO_3 hinterbleibt ein Gemenge von $Ba_2P_2O_7$, $Ba(PO_3)_2$ und $Ba(NO_3)_2$, nicht aber reines $Ba_2P_2O_7$, wie BERZELIUS angenommen hatte. RAMMELSBERG. — Ll. in NH_4Cl-haltigem Wasser. WACKENRODER. Swl. in W., kristallisiert daraus beim Verdunsten; zerfällt bei stärkerem Erhitzen mit W. unter B. eines basischen Salzes, welches in perlglänzenden Blättchen niederfällt und in ein saures Salz, welches in Lsg. bleibt. DULONG (*Ann. Chim. Phys.* 2, (1816) 141).

	Berechnet von WURTZ.	BERZELIUS. Lufttrocken.	ROSE.	RAMMELSBERG. Lufttr.	Getr.	ZIMMERMANN. Lufttr.	WURTZ. bei 205° getr.
Ba	63.13	60.36	59.57	59.86	60.92	60.68	62.83
H	0.46						0.50 0.51
P	14.30	13.17	12.78	13.99		13.76	
3O	22.11						
$BaHPO_3$	100.00						

ZIMMERMANN (*Ann.* **175**, (1875) 12). WURTZ (*Compt. rend.* **83**, (1876) 938). — RAMMELSBERG hatte auch 12.42 und 14.29% P gefunden. Dieser, sowie früher auch WURTZ (*Ann.* 58, (1846) 66) hatten die Anwesenheit von 1/2 Mol. Kristallwasser angenommen, doch scheint diese Annahme nach Analysen von PRINZHORN, vgl. 6. Aufl. d. Buches, Bd. II, 1, S. 271, unrichtig zu sein und auf Ggw. geringer Mengen von H_3PO_4 zurückzuführen zu sein.

b) *Saures.* α) $2BaHPO_3,H_3PO_3,8H_2O$. — Kristallisiert aus der Lsg. von a) in der ber. Menge warmer H_3PO_3. Schmilzt in der Hitze und entwickelt bei 250° PH_3. RAMMELSBERG (*Pogg.* **132**, (1867) 496).

			RAMMELSBERG.
2Ba	274	41.50	41.53
5H	5	0.76	
3P	93	14.10	14.59
9O	144	21.82	
$8H_2O$	144	21.82	
$2BaHPO_3.H_3PO_3.8H_2O$	660	100.00	

β) $BaH_4(PO_3)_2$. 1. *Mit* 1/2 *Mol.* H_2O. — Man digeriert a) mit einer zur Lsg. nicht ganz ausreichenden Menge von wss. H_3PO_3 und verdunstet das Filtrat im Vakuum über konz. H_2SO_4, wobei man kleine, körnige Kristalle erhält, die in W. ll. sind. Sie blähen sich beim Erhitzen stark auf, entwickeln ein nicht selbstentzündliches Gemenge von H und viel PH_3 und hinterlassen einen Rückstand, welcher auf 55.9 T. BaO, 46.1 T. P_2O_5 enthält und welcher nach RAMMELSBERG aus einem Gemenge von $Ba(PO_3)_2$ und $Ba_2P_2O_7$ besteht. Nach dem Abdampfen mit HNO_3 und Glühen des Rückstandes erhält man 95.8% $Ba(PO_3)_2$. — Die Verb. enthielt, in der Wärme getrocknet, 44.4% Ba und 20.2% P; ber. für $BaH_2(PO_3)_2,1/2H_2O$: 44.48% Ba, 20.13% Phosphor. — H. ROSE (*Pogg.* 9, (1827) 215).

2. *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Man behandelt $BaHPO_3$ mit einer zur völligen Zers. unzureichenden Menge H_2SO_4 oder versetzt wss. H_3PO_3 mit wss. $Ba(OH)_2$ bis zur Entstehung eines bleibenden Nd. Die im Vakuum ent-

stehenden Kristalle sind matt, warzenförmig und verlieren bei 150° 5.6 % H_2O; ber. für 1 Mol. 5.68 %. Durch Zugabe von H_3PO_4 verwandeln sie sich in kleine, harte, undurchsichtige Kristalle, welche durch sd. W. in unl. normales und lösliches saures Salz zerlegt werden. — Enthielt 42.93 % Ba und 1.91 % H; ber. für $BaH_4(PO_3)_2.H_2O$: 43.22 % Ba, 1.89 % Wasserstoff. WURTZ (*Ann.* 58, (1846) 66; *Compt. rend.* 83, (1876) 939).

3. *Mit 2 Mol.* H_2O. — Durch Auflösen von α) oder β) in W. und Verdunsten über konz. H_2SO_4 in kleinen, durchsichtigen, ll. Kristallen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 132, (1867) 496).

			RAMMELSBERG.	
Ba	137	40.90	39.72	40.88
4H	4	1.20	18.91	18.88
2P	62	18.51		
6O	96	28.64		
$2H_2O$	36	10.75	9.53	9.36
$Ba(H_2PO_3)_2,2H_2O$	335	100.00		

4. *Mit 3 Mol.* H_2O. — Konnte nur ein einziges Mal erhalten werden. Besteht aus kleinen, biegsamen Nadeln, die sich innerhalb einer M. finden, die scheinbar gelatinös, in Wirklichkeit ein völlig kristallinisches Gewirr seidenglänzender, kleiner Kristalle darstellt. Verliert 2 Mol. H_2O im Vakuum bei gewöhnlicher Temp., ein weiteres bei 100° bis 110°. Beim Glühen mit CuO entweichen im ganzen 25.14 % H_2O, ber. 25.50 %. AMAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 312). — Der Wassergehalt ist ein wechselnder, doch gehen sämtliche höheren Hydrate über H_2SO_4 bald in das Monohydrat über. AMAT.

γ) $2BaHPO_3,3H_3PO_3,2H_2O$. — Aus der Lsg. von a) in der ber. Menge H_3PO_3 setzen sich beim freiwilligen Verdunsten feine, weiße, strahlig geordnete Nadeln ab, welche bei 200° 5.15 bis 5.74 % H_2O verlieren. Löslich in Wasser. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
2Ba	274	38.27	38.70 bis 39.22
11H	11	1.53	
5P	155	21.65	22.71 bis 23.00
15O	240	33.52	
$2H_2O$	36	5.03	
$2BaHPO_3,3H_3PO_3,2H_2O$	716	100.00	

C. *Baryumpyrophosphit.* $BaH_2P_2O_5$. — Man erhitzt $Ba(H_2PO_3)_2,H_2O$ 150 Stunden lang auf 120° bis 160°. — Der Rückstand gab beim Glühen mit CuO 7.35 % H_2O; ber. 6.40 %. — AMAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 353).

D. *Baryumhypophosphat.* a) *Normales.* $Ba_2P_2O_6$. — Durch Fällung einer Lsg. von $Na_4P_2O_6$ mit $BaCl_2$. — Weißer, pulveriger Nd.; wasserfrei, geht beim Erhitzen ohne Feuererscheinung in $Ba_2P_2O_7$ über. Swl. in W., jedoch nicht unl.; ebenso in Essigsäure, leichter löslich in HCl und $H_4P_2O_6$. SALZER (*Ann.* 194, (1878) 34). — Beim Erhitzen mit CCl_4-Dämpfen auf Rotglut entsteht $BaCl_2$, CO_2 und $COCl_2$, QUANTIN (*Compt. rend.* 106, 1074; *J. B.* 1888, 534).

			SALZER.
2BaO	306	70.83	
$2PO_4$	126	29.17	29.06
$Ba_2P_2O_6$	432	100.00	

Nach RAMMELSBERG (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 153) soll das durch NH_3 aus saurer Lsg. gefällte Salz nach dem Trocknen über H_2SO_4 noch 1.6 % H_2O enthalten.

b) *Saures.* $BaH_2(PO_3)_2,2H_2O$. — 1. Durch Auflösen von a) in $H_4P_2O_6$ und Verdunsten ohne Anwendung von Wärme. — 2. Durch Fällung einer Lsg. von $Na_2H_2P_2O_6$ mittels $BaCl_2$. Eine Lsg. von 4 T. $Na_2H_2P_2O_6$ in

180 T. H_2O wird in der Hitze mit einer solchen von 5 T. $BaCl_2$ in 10 T. H_2O vermischt; verfährt man anders, vermischt man z. B. in der Kälte und fällt dann durch Erhitzen, so besteht der Nd. zum großen Teil aus der Verb. a). SALZER. Bei der Umsetzung zwischen $Na_2H_2P_2O_6$ und $BaCl_2$ fällt zuerst ein schleimiger Nd. ohne wesentliche Wärmetönung aus, der dann unter Entw. von 4.76 Kal. in kristallinisches $BaH_2P_2O_6.2H_2O$ übergeht. Die Neutralisationswärme zwischen $Ba(OH)_2$ und $H_4P_2O_6$ zu der Verb. $BaH_2P_2O_6$ beträgt 56.40 Kal. JOLY (*Compt. rend.* **103**, 1197; *J. B.* **1886**, 209). Besser noch löst man 16 g $Na_2H_2P_2O_6,6H_2O$ in 100 g H_2O, gibt 6 ccm HCl, D. 1.124 hinzu, versetzt mit einer Lsg. von 12 g $BaCl_2.2H_2O$ in 120 g H_2O und läßt 1 bis 2 Tage stehen; der Nd. wird mit k. W. gewaschen. SALZER (*Ann.* **194**, (1878) 34; **211**, (1882) 32). — 3. Durch Verdunsten der Lsg. von a) in HCl. RAMMELSBERG (*J. prakt. Chem.* **45**, (1892) 157). — 4. Man fügt zu einer fast zum Sieden erhitzten Lsg. von $H_4P_2O_6$ ein Viertel soviel $BaCO_3$, als zur Neutralisation der Gesamtacidität nötig sein würde und läßt abkühlen; die so erhaltene Verb. ist frei von Phosphit und Phosphat. JOLY (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1148). — Klare Kristalle; monosymmetrisch. a : b = 1.8480 : 1; β = 122°56′. Querverlängerte Nadeln gebildet von c{001}, a{100}, am Ende m{110}. (100):(001) = *57°4′; (110):(1$\bar{1}$0) = *114°22′; (110):(001) = 72°52′. Spaltbar nach c und m unvollkommen. W. FRESENIUS (*Z. Kryst.* **3**, (1879) 611). — Wird beim Erhitzen unter W. trübe und gibt beim Behandeln mit der tausendfachen Menge k. W. eine sauer reagierende Fl. unter B. des neutralen Salzes. Verändert sich bei 100° kaum, verliert 2 Mol. H_2O bei 140° und verwandelt sich bei höherer Temp. unter Verbrennung des entweichenden H in $Ba(PO_3)_2$. SALZER.

	Berechnet von SALZER.		SALZER.	RAMMELSBERG.
BaO	153	45.94	46.07	
H_2O	18	5.40		
PO_4	126	37.84	38.27	
$2H_2O$	36	10.81	11.00	11.2
$BaH_2(PO_3)_2.2H_2O$.	333	100.00		

Enthielt 40.56 % Ba. ber. 41.14 %. RAMMELSBERG.

E. *Baryumorthophosphat.* a) *Basisches.* $Ba(OH)_2,Ba_3(PO_4)_2$. — Man schmilzt bei möglichst gutem Luftabschluß 14 g $Ba(OH)_2$ mit 4 g NaOH in einem Silbertiegel zusammen und trägt dann langsam 5 g Na_2HPO_4 ein. Es kristallisieren sofort kleine, quadratische Tafeln, welche sich zwar nicht völlig unzersetzt von dem Rest der Schmelze trennen lassen, jedoch durch Auskochen mit W. leicht von dem größten Teil derselben getrennt werden können. Die analoge Ca-Verb. liegt in der Thomasschlacke vor. WOYCZYNSKI (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 311). — Schüttelt man verd. H_3PO_4 mit einem bestimmten Vol. titriertem, starken Barytwasser, so enthält der entstehende Nd. BaO : P_2O_5 im Verhältnis 3.45 : 1; durch Auswaschen desselben bis zur Neutralität des Waschwassers erhält man einen Körper, in welchem das Verhältnis BaO : P_2O_5 = 3.2 : 1 ist. BLAREZ (*Compt. rend.* **103**, 264; *J. B.* **1886**, 140).

	Berechnet.	WOYCZYNSKI. Gefunden.
Ba	72.7	69.1
P	8.2	6.5

b) $Ba_3(PO_4)_2$ (*Normales*). — 1. $BaCl_2$ fällt aus Lsgg. von Na_3PO_4 einen schweren, flockigen Nd. von $Ba_3(PO_4)_2$, wobei die Fl. neutral bleibt. GRAHAM (*Pogg.* **32**, (1834) 49). Auf diese Weise dargestellt, schließt es hartnäckig Fremdsalze ein; reiner wird es erhalten durch Sättigen von H_3PO_4 mit $BaCO_3$. M. TRAUBE (*Ber.* **24**, (1891) 1765). — Beim Umsatz zwischen Na_3PO_4 und $BaCl_2$ fällt zuerst ohne Wärmetönung amorphes Salz aus, das dann unter Entw. von 32.32 Kal. in den kristallinischen Zustand übergeht. Die Neutralisationswärme zwischen gelöstem $Ba(OH)_2$ und H_3PO_4 zu $Ba_3(PO_4)_2$ beträgt somit für amorphes Salz 68.40 Kal., für kristallisiertes 100.80 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **103**, 911; *J. B.* **1886**, 208). Vgl. Natriumbaryumphosphat. — 2. In kristallisierter Form durch Sättigen einer Schmelze

von Na_3PO_4, $Na_4P_2O_7$ oder $NaPO_3$ bei heller Rotglut mit BaO, sehr langsames Abkühlen und Ausziehen mit Wasser. Zugabe von wenig NaCl befördert die Kristallisation, bei Anwendung von größeren Mengen NaCl bildet sich jedoch Chlorophosphat. Natriumhaltige Doppelverbb. konnten nicht erhalten werden. OUVRARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 298; auch *Compt. rend.* **106**, (1888) 1499). — Nach 2) dargestellt bildet es breite, durchsichtige kubische Blätter, D.[16] 4.1. Wird beim Kochen mit W. undurchsichtig. Ll. in verdd. Säuren und in konz. H_2SO_4. OUVRARD. — Wird von HNO_3 nur dann vollständig in H_3PO_4 und $Ba(NO_3)_2$ zersetzt, wenn die HNO_3 so konz. ist, daß das $Ba(NO_3)_2$ ungelöst bleibt. DUVILLIER (*Compt. rend.* **81**, 1251; *J. B.* **1875**, 198). Aus der Lsg. in HCl scheidet sich $BaCl_2$ aus, wobei $BaH_4(PO_4)_2$, oder bei Anwendung von überschüssiger HCl auch H_3PO_4 in Lsg. bleibt; verdampft man die Lsg. in der Siedehitze, so erhält man die Doppelverb. $BaCl_2,4BaH_4(PO_4)_2$. ERLENMEYER (*N. Jahrb. Pharm.* **7**, 225; *J. B.* **1857**, 145). — Wird beim Kochen mit S und H_2O zers., jedoch sehr langsam und niemals weiter als bis zur B. von $BaHPO_4$. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 511; *J. B.* **1892**, 545). — Gibt, in wenig W. suspendiert und mit SO_2 behandelt, einen Nd. von $BaSO_3$ und eine Lsg. von $BaH_4(PO_4)_2$. ROTONDI (*Ber.* **15**, 1441; *J. B.* **1882**, 272). — Gibt beim Schmelzen mit Alkalisulfat ein Alkalidoppelphosphat, das jedoch niemals frei von BaO erhalten werden kann. GRANDEAU (*Compt. rend.* **100**, 1134; *J. B.* **1885**, 436). — Ueber die Gleichgewichte zwischen $BaCl_2$ und Ammoniumphosphaten: BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **25**, (1902) 197; *C.-B.* **1902**, I, 518).

		OUVRARD.	
BaO	76.33	76.77	75.35
P_2O_5	23.67	23.02	23.85
$Ba_3(PO_4)_2$	100.00	99.79	99.20

c) $BaHPO_4$ ($^2/_3$ *gesättigtes*). *α) Kristalloides.* — 1. Man fällt eine Lsg. von $BaCl_2$ durch Na_2HPO_4 oder $(NH_4)_2HPO_4$. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* **11**, (1819) 114). Verwendet man $(NH_4)_2HPO_4$ im Ueberschuß, so enthält der Nd. mehr BaO, als der Formel $BaHPO_4$ entspricht, Na_2HPO_4 in geringem Ueberschuß dagegen fällt reines $BaHPO_4$; ebenso kann auch ein Ueberschuß von $BaCl_2$ zugegen sein. LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] **56**, 265; *J. B.* **1847** u. **1848**, 339). Bei Umsetzung zwischen Na_2HPO_4 und $BaCl_2$ fällt zunächst ohne merkliche Wärmetönung amorphes Salz aus, das sich dann unter Entw. von 1.21 Kal. in kristallisiertes umwandelt. Die Neutralisationswärme zwischen 1 Mol. H_3PO_4 und 1 Mol. $Ba(OH)_2$, beides in Lsg., beträgt 27.80 Kal. JOLY (*Compt. rend.* **103**, 1197; *J. B.* **1886**, 209). — 2. Die gleiche Verb. fällt in Form von Kristallkörnern aus, wenn eine Lsg. von b) in wss. H_3PO_4 gekocht wird. ERLENMEYER. — 3. In Form des Monetits dargestellt wie Baryumhaidingerit, vgl. Bd. II, 2, S. 553, Darst. 7), unter Benutzung von 25 g $BaCl_2,2H_2O$ und 37 g $Na_2HPO_4,12H_2O$ in je 200 ccm H_2O. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **27**, 109; *C.-B.* **1905**, I, 187).

Weißer, pulvriger Nd., BERZELIUS, oder, falls die Lsg. beim Fällen sauer erhalten wurde, kristallinischer Nd., SKEY (*Chem. N.* **22**, 61; *C.-B.* **1870**, 677). Nach 3) dargestellt rhombische Prismen D.[15] 4.165. Rhombisch; a : b : c = 0.7133 : 1 : 0.8117. Beobachtete Formen: m {110} vorherrschend, a {100}, b {010}, q {011}. (110) : (010) = 54°30′; (011) : (010) = *50°56′; (011) : (110) = 68°32′. DE SCHULTEN. — Schmilzt im Feuer zu einem weißen Schmelz. BERZELIUS. Beim Digerieren mit wss. NH_3 wird ein Teil des P_2O_5 entzogen; der weiße, pulverige Rückstand enthält 72.93 % BaO auf 27.07 % P_2O_5, was der Zus. $5BaO,2P_2O_5$ entspricht. BERZELIUS. Auch wenn man die Lsg. in wenig HCl durch Zusatz von NH_3 fällt, so bleibt P_2O_5 in Lsg., während der Nd. $BaCl_2$ enthält, welches sich durch Auswaschen nicht entfernen läßt. LUDWIG. Vgl. Baryumchlorophosphat. — Löslich in 10000 T. H_2O, MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, (1857) 346); löslich in 20570 T. H_2O von 20°, BISCHOF (*Schw.* **67**, (1833) 39). Ll. in W., welches NH_4Cl, NH_4NO_3 oder Ammoniumsuccinat enthält, aus dieser Lsg. durch wenig NH_3 teilweise, durch viel

NH_3 vollständig fällbar. H. Rose, Brett, Wittstein. Auch löslich in W., welches $BaCl_2$ oder NaCl enthält; daher fällt überschüssiges $BaCl_2$ die Lsg. von Na_2HPO_4 nicht quantitativ. Ludwig. — Nicht völlig löslich in CO_2-haltigem W., doch wird eine Lsg. von $BaCl_2$ von einer solchen von Na_2HPO_4 nach dem Sättigen mit CO_2 nicht mehr gefällt, wenn die letztere 7.16 g oder weniger Na_2HPO_4 im Liter enthält. Setschenow (*C.-B.* 1875. 97). — Ll. in H_3PO_4 unter B. von $BaH_4(PO_4)_2$, desgl. in HCl; nach Bischof schwierig in Essigsäure. — HNO_3 von D. 1.275 löst in unverdünntem Zustande kaum, bei steigender Verd. reichlicher, am leichtesten, wenn sie mit der zehnfachen W.-Menge gemischt ist. Bischof (mit Zahlenangaben). Bei der Umsetzung mit HNO_3 tritt je nach den Verhältnissen klare Lsg. ein oder es scheidet sich ein Nd. von $Ba(NO_3)_2$ aus, welcher auch noch Phosphat enthalten kann. Die Resultate der folgenden Tabelle wurden erhalten, wenn die angegebenen Substanzmengen gemischt, erhitzt, und sodann abgekühlt wurden:

Bei Anwendung von			enthielt die Mutterlauge		
g $BaHPO_4$	ccm H_2O	g HNO_3	g P_2O_5	g BaO	Verhältnis P_2O_5 : BaO
4	20	2.16	1.010	0.745	57.55 : 42.45
4	20	4.32	0.835	0.082	91.06 : 8.94
4	20	6.48	0.897	0.066	93.15 : 6.85
4	10	2.16	0.808	0.213	79.14 : 20.86
4	10	4.32	0.748	0.020	97.40 : 2.60
4	10	6.48	0.861	0.015	98.29 : 1.71
4	10	8.64	0.900	0.013	98.59 : 1.42
4	5	4.32	0.550	0.005	99.10 : 0.90
4	5	6.48	0.735	0.005	99.33 : 0.67
4	5	8.64	0.781	0.003	99.62 : 0.38

Duvillier (*Ann. Chim. Phys.* [5] 8, (1876) 250). — In W. suspendiertes $BaHPO_4$ absorbiert einen lebhaften Strom von SO_2 vollständig und verwandelt sich unter Wärmeentw. in wl. $BaSO_3$ und freie H_3PO_4, welche mit geringen Mengen von $BaSO_3$ in Lsg. bleibt. Beim Kochen des Filtrats entweicht das überschüssige SO_2, während das Ba in der H_3PO_4 gelöst bleibt. Kocht man die unfiltrierte Fl. bis zum Entweichen des SO_2, so enthält der Nd. BaO, SO_2 und P_2O_5. Gerland (*J. prakt. Chem.* [2] 4, 125; *J. B.* 1871, 280). — Durch viertelstündiges Kochen mit der äquivalenten Menge von Alkalikarbonat werden von 100 T. $BaHPO_4$ zersetzt: durch K_2CO_3 46.82 T., durch Na_2CO_3 25.44 T. Kocht man in gleicher Weise $BaCO_3$ mit äquivalenten Mengen von Alkaliphosphat, so werden von 100 T. $BaCO_3$ in Phosphat verwandelt: durch K_2HPO_4 27.77 T., durch Na_2HPO_4 50 T. Malaguti (*Ann. Chim. Phys.* [3] 51, (1857) 346).

Lufttrocken.			Ludwig. a)	Ludwig. b)
2BaO	306.56	65.43	65.54	64.91
P_2O_5	144.00	30.73	4.20	4.12
H_2O	18.00	3.84	30.26	30.97
$BaHPO_4$	468.56	100.00	100.00	100.00

a) wurde bei Ueberschuß von $BaCl_2$, b) bei geringem Ueberschuß von Na_2HPO_4 erhalten.

β) *Gelatinöses.* — Man neutralisiert eine methylalkoholische Lsg. von $Ba(OH)_2$ gegen Phenolphtalein mit wss. H_3PO_4; auch ein geringer Ueberschuß des letzteren ist ohne Nachteil. Gelatinöser Nd. (vgl. $BaSO_4$, S. 46), der beim Trocknen pulverig wird. Neuberg u. Neimann (*Biochem. Z.* 1, (1906) 168).

	Berechnet.	Neuberg u. Neimann. Gefunden.	
Ba	58.70	59.75	58.50
PO_4	40.70	41.03	

d) $Ba_3H_6(PO_4)_4$?. — Sättigt man wss. H_3PO_4 mit der Verb. c) und fügt A. hinzu, so fallen große Flocken aus, welche nach dem Auswaschen mit A. und Trocknen ein leichtes, weißes Pulver darstellen. Bläht sich beim Glühen auf und hinterläßt eine graue, blasige Masse. BERZELIUS.

e) $BaH_4(PO_4)_2$. (1/3 *gesättigtes*). *Wasserfrei und mit* 1 *Mol.* H_2O. — Kristallisiert aus der Lsg. von c) in wss. H_3PO_4 bei allmählichem Verdunsten; die sirupdicke Mutterlauge besteht aus fast baryumfreier H_3PO_4. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 2, (1816) 153; **11**, (1819) 114). — In einer Lsg. von NaH_2PO_4 gibt $BaCl_2$ erst auf Zusatz von NH_3 einen Nd. MITSCHERLICH. — Bildungswärme aus BaO und H_3PO_4 (1 Aeq. gelöst in 6 l W. von 16°): 24.50 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* 87, 575; *J. B.* 1878, 97). — Luftbeständige, weiße, (anscheinend trikline, ERLENMEYER) Kristalle, dem $BaCl_2$, auch im Geschmack, ähnelnd, nur etwas sauer schmeckend und von saurer Rk. Schäumt in der Glühhitze auf, verliert W. und verwandelt sich in eine schwammige, dem gebrannten Alaun ähnliche Masse, BERZELIUS, die leicht zu einem farblosen Glase schmilzt. ERLENMEYER. Rhombisch. a : b : c = 0.7602 : 1 : 0.8238. Beobachtete Formen: m{110}, c{001}, k{012}, o{111} und s{112} selten. (110) : (1$\bar{1}$0) = *74°29'; (111) : (001) = 53°42'; (112) : (111) = 18°28'; (012) : (001) = *22°23'; (012) : (110) = 76°41'. DUFET (*Z. Kryst.* **18**, 443). — Löslich in wss. H_3PO_4 sowie in einigen anderen Säuren; beim Zusammenbringen mit größeren Mengen W. tritt Zers. ein: man erhält einen Nd. von c) und eine wss. Lsg. von H_3PO_4. BERZELIUS.

Verhalten verschiedener Gewichtsmengen $BaH_4(PO_4)_2$ in 100 ccm W. bei 15° nach JOLY (*Compt. rend.* 98, (1884) 1274).

Die wss. Lsg. enthält bei Anwendung von:

g $BaH_4(PO_4)_2$	BaO	P_2O_5 gesamt	P_2O_5 als $BaH_4(PO_4)_2$	P_2O_5 frei	Unzersetzt gelöstes $BaH_4(PO_4)_2$	Verhältn. $\frac{\text{gesamt } P_2O_5}{\text{gebund. } P_2O_5}$
0.96	0.395	0.39	0.37	0.02	0 89	1.06
2.83	1.05	1.10	0.97	0.13	0.80	1.12
5.23	1.46	1.80	1.36	0.44	0.61	1.32
5.53	1.40	1.84	1.30	0.54	0.55	1.41
7.55	1.82	2.46	1.69	0.77	0.52	1.46
10.28	2.33	3.28	2.16	1.12	0.49	1.52
20.22	3.86	6.13	3.58	2.55	0.41	1.71
30.30	5.12	8 88	4.75	4.13	0.365	1.82
45.60	7.26	13.15	6.74	6.41	0.345	1.95
72.40	11.20	20.73	10.37	10.36	0.333	1.99

Ueber die bei der Umsetzung mit W. entstehenden Gleichgewichte vgl. JOLY u. SOREL (*Compt. rend.* **118**, 738; *C.-B.* **1894**, I, 950); VIARD (*Compt. rend.* **127**, 178; *C.-B.* **1898**, II, 469).

	BERZELIUS.			STOCKLASA.
BaO	46 46	BaO	40.69	40.72
P_2O_5	42.54	P_2O_5	43.84	43.60
$2H_2O$	11.00	$3H_2O$	15.47	15.21
$BaH_4(PO_4)_2,2H_2O$	100.00	$BaH_4(PO_4)_2,H_2O$	100.00	99.53

STOCKLASA (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 71). — BERZELIUS gibt die ber. Werte nicht an.

F. *Baryumpyrophosphat.* a) *Normales.* $Ba_2P_2O_7$. α) *Wasserfrei.* — 1. Durch Glühen von β). — 2. Man löst BaO in einer Schmelze von KPO_3, läßt sehr langsam abkühlen und zieht mit W. aus. Bei Anwendung von $K_4P_2O_7$ entstehen leicht kaliumhaltige Doppelverbb., bei Anwendung von $BaCl_2$ statt des BaO können u. a. Chlorophosphate entstehen, desgl. wenn man zu der Schmelze eine große Menge von KCl zufügt. Verwendet man $NaPO_3$, so entsteht die Verb. nur, wenn man nicht über dunkle Rotglut erhitzt; andernfalls bildet sich $Ba_3(PO_4)_2$. Dagegen läßt sich das BaO durch $BaSO_4$

ersetzen, von welchem man nicht weniger als 6 und nicht mehr als 14 % der Gesamtmenge anzuwenden hat. Ouvrard (*Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 294; auch *Compt. rend.* **106**, (1888) 1499). Rhombische Prismen. D.[20] 3.9. Ouvrard. — Schmilzt nicht beim Glühen. Pahl (*Ark. Kem. Min.* **2**, *Hälfte* 1, (1905)). Beim Weißglühen im H-Strome wird unter Entweichen von PH_3 Orthophosphat gebildet. Struve (*J. prakt. Chem.* **79**, 348; *J. B.* **1860**, 73). Beim Schmelzen mit Alkalikarbonat tritt leichter als beim $Ca_2P_2O_7$ oder $Sr_2P_2O_7$ Ueberführung in Orthophosphat ein, jedoch ist dieselbe nicht quantitativ. H. Rose (*Pogg.* **76**, (1849) 20).

	Berechnet von Ouvrard.	Hess.	Schwarzenberg.	Struve.	Ouvrard.	
BaO	68.30	67.33	68.21	68.07	67.95	68.20
P_2O_5	31.70	32.67		31.93	31.46	31.64
$Ba_2P_2O_7$	100.00	100.00		100.00	99.41	99.84

Literatur vgl. bei *β*).

β) *Mit 1 oder 2 Mol.* H_2O. — Man fällt eine wss. Lsg. von $Na_4P_2O_7$ mit (ammoniakalischem, Pahl) $BaCl_2$ oder eine solche von $H_4P_2O_7$ mit $Ba(OH)_2$. Hess (*Pogg.* **18**, (1830) 71). Schwarzenberg (*Ann.* **65**, 143; *J. B.* **1847 u. 1848**, 347). Wss. $H_4P_2O_7$ bringt in einer Lsg. von $BaCl_2$ erst nach Zusatz von NH_3 einen Nd. hervor. H. Rose (*Pogg.* **76**, (1849) 20). — Amorphes, weißes Pulver, etwas löslich in H_2O, desgleichen in $H_4P_2O_7$, löslich in HCl, in HNO_3, unl. in Essigsäure oder $Na_4P_2O_7$, Schwarzenberg, unl. in NH_4Cl. Wackenroder. Die chlorwasserstoffsaure Lsg. gibt auf Zusatz von Natriumacetat keine Fällung. Birnbaum (*Z. Chem.* [2] 7, 139). — Die Lsg. in SO_2 gibt beim Stehen an der Luft einen Nd. von $BaSO_4$. Schwarzenberg.

	Bei 100° getrocknet.	Pahl.	
BaO	63.3	63.7	63.1
P_2O_5	29.3	29.0	30.2
H_2O	7.4	7.6	7.0
$Ba_2P_2O_7.2H_2O$	100.0	100.3	100.3

Das gleichfalls bei 100° getrocknete Präparat von Schwarzenberg verlor beim Glühen nur 4.02 % H_2O; ber. für 1 Mol. 3.86 %.

b) *Saures.* *α*) $Ba_9H_2(P_2O_7)_5,9H_2O$. — Durch Vermischen der Lsgg. von $BaCl_2$ und $Na_4P_2O_7$, gleichgültig, welche der Verbb. man im Ueberschuß anwendet. Amorphe Fällung. Pahl.

	Bei 100° getrocknet.	Pahl.	
BaO	60.8	60.6	60.2
P_2O_5	31.3	30.5	31.0
H_2O	7.9	7.6	7.8
$Ba_9H_2(P_2O_7)_5,9H_2O$	100.0	98.7	99.0

β) $Ba_7H_2(P_2O_7)_4,5H_2O$. — Durch längeres Stehenlassen oder kürzeres Kochen des vorigen mit seiner Mutterlauge oder durch Fällen einer mit NH_4Cl versetzten Lsg. von $Na_4P_2O_7$ mit $BaCl_2$. Amorph oder kristallinisch; schmilzt nicht beim Glühen. Pahl.

	Bei 100° getrocknet.		Pahl.	
BaO	61.4	61.1	60.7	61.1
P_2O_5	32.4	32.1	32.6	32.4
H_2O	6.2	6.8		6.9
$Ba_7H_2(P_2O_7)_4,5H_2O$	100.0	100.0		100.4

γ) $Ba_5H_2(P_2O_7)_3,5H_2O$. — Man kocht die Lsg. von $Ba_7H_2(P_2O_7)_4$ mit einer Lsg. von $Na_4P_2O_7$ oder fällt eine Lsg. von $BaCl_2$ mit $Na_2H_2P_2O_7$. Körnig kristallinisches Pulver. Schmilzt nicht beim Glühen. Pahl.

	Bei 100° getrocknet.		Pahl.	
BaO	59.0	59.0	58.1	58.7
P_2O_5	32.7	33.5	33.1	33.5
H_2O	8.3	7.7	7.0	8.1
$Ba_5H_2(P_2O_7)_3,5H_2O$	100.0	100.2	98.2	100.3

δ) $Ba_{14}H_8(P_2O_7)_9,12H_2O$. — Kristallisiert nach einstündigem Stehen gemischter Lsgg. von $BaCl_2$ und $Na_2H_2P_2O_7$. Runde Körner, aus warzenförmigen Kristallen, scheinbar des regulären Systems, bestehend. Schmilzt nicht beim Glühen. Pahl.

	Bei 100° getrocknet.	Pahl.	
BaO	57.8	58.2	57.5
P_2O_5	34.4	34.5	34.4
H_2O	7.8	7.6	8.1
$Ba_{14}H_8(P_2O_7)_9,12H_2O$	100.0	100.3	100.0

ε) $Ba_2P_2O_7,BaH_2P_2O_7,3H_2O$. — 1. Durch Einw. von $Na_2H_2P_2O_7$ auf $BaCl_2$ bei Ggw. von freier $H_4P_2O_7$. — 2. Eine Lsg. von $Na_2H_2P_2O_7,6H_2O$ (1:10) wird in der Kälte mit einer solchen von $BaCl_2$ (1:10) versetzt. Der sofort entstehende, weiße Nd. wird mit k. W. ausgewaschen. Kristallinisch. v. Knorre u. Oppelt (*Ber.* 21, (1888) 773).

		v. Knorre u. Oppelt.	
BaO	56.32	57.03	55.75
P_2O_5	34.85	34.66	
H_2O	8 83	8.22	9.00
$Ba_2P_2O_7,BaH_2P_2O_7,3H_2O$	100.00	99.91	

G. *Baryumtriphosphat.* $5BaO,3P_2O_5$. — Eine verd. Lsg. von 1 g des Natriumsalzes (vgl. Bd. II, 1, S. 400) wird durch eine Lsg. von 1.5 g $BaCl_2$ gefällt. Der filtrierte Nd. bildet nach dem Trocknen auf Thon eine feuchte weiße Masse. Kann im Platintiegel entwässert werden, doch entweichen die letzten Wassermengen erst bei ziemlich hoher Temp. Schwarz (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 264).

		Schwarz.	
5BaO	64.21	63.90	62.95
$3P_2O_5$	35.79	36.10	35.51
$5BaO,3P_2O_5$	100.00	100.00	98.64

H. *Baryumtetraphosphat.* $3BaO,2P_2O_5$. — Durch Zusammenschmelzen des Natriumsalzes, Bd. II, 1, S. 400, mit $BaCl_2$ als schweres Kristallpulver. Auch durch Fällung erhältlich. — Unschmelzbar, wird durch zu starkes Erhitzen in Säuren unl. Enthält nach dem Glühen 62.71% BaO, ber. 61.57%. Fleitmann u. Henneberg (*Ann.* 65, 331; *J. B.* **1847** u. **1848**, 361). — Beim Fällen der Lsg. des unreinen Natriumsalzes mit Baryumsalzen. Voluminöser, weißer Nd., bei 100° getrocknet amorphe, weiße Masse. Schmilzt beim Erhitzen im Platintiegel zu einem farblosen Glase. Lüdert (*Z. anorg. Chem.* 5, (1893) 33).

		Lüdert.
BaO	61.78	61.79
P_2O_5	38.22	38.21
$3BaO,2P_2O_5$	100.00	100.00

J. *Baryummetaphosphat.* — Bei Ggw. von HPO_3 ist die Fällung der Baryumverbindungen durch Ammoniumkarbonat oder durch H_2SO_4 unvollständig. Scheerer (*J. prakt. Chem.* 75, 115; *J. B.* 1858, 121). — Die Lsg. von $Ba(PO_3)_2$ in HCl wird durch Zusatz von Natriumacetat gefällt. Birnbaum (*Z. Chem.* [2] 7, 139). — Das beim Glühen von $BaH_4(PO_4)_2$ zurückbleibende Baryummetaphosphat enthält 52.2 BaO; ber. für $Ba(PO_3)_2$ 51.89%. Berzelius.

a) *Baryummonometaphosphat (?).* $Ba(PO_3)_2$. — Die wss. Lsg. von P_2O_5 gibt mit wss. $Ba(OH)_2$ und $BaCl_2$ Ndd., welche in einem großen Ueberschuß der HPO_3 löslich sind und durch NH_3 nicht wieder gefällt werden. H. Rose (*Pogg.* 76, (1849) 5). Erhitzt man $BaCO_3$ mit überschüssiger H_3PO_4 längere Zeit auf 316°, so hinterbleibt ein weißes, in W. und verd. Säuren unl. Pulver, welches durch w. konz. H_2SO_4 zersetzt wird. Maddrell (*Ann.* 61, 61; *J. B.* **1847** u. **1848**, 355). Nicht zersetzbar durch Digestion mit Alkalikarbonaten; daher kann nicht erkannt werden, welche

Modifikation der HPO_3 in diesem Salze enthalten ist. FLEITMANN (*Pogg.* 78, (1849) 352). Enthielt 51.70 % BaO: ber. 51.80 %. MADDRELL.

b) *Baryumdimetaphosphat.* BaP_2O_6. α) *Wasserfrei.* — Man dampft eine Lsg. von $BaCO_3$ in wss. H_3PO_4, von welcher man einen Ueberschuß von 1 % nimmt, zuerst auf dem Wasserbade, dann auf dem Sandbade, schließlich bei gegen 400° ein. Der erhaltene Kuchen wird grob gepulvert und mit k. W. ausgewaschen, dem man einige Tropfen HNO_3 zugesetzt hat. — Weißes, kristallinisches Pulver, das erst bei stärkster Rotglut schmilzt und beim Abkühlen stets Tetrametaphosphat liefert. Völlig zersetzlich von h. konz. H_2SO_4, unveränderlich in HCl und HNO_3. Beim Schmelzen mit Na_2CO_3 entsteht Na_3PO_4; beim Digerieren mit wss. Alkalikarbonatlsgg. entstehen Doppelsalze, welche auf die Konstitution als Dimetaphosphat schließen lassen. GLATZEL (*Dissert. Würzburg*, 1880).

		GLATZEL.
Ba	46.44	46.19
P	21.02	20.84
O	32.54	32.97 (Diff.)
BaP_2O_6	100.00	100.00

β) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Scheidet sich beim Vermischen von Ammoniumdimetaphosphat mit überschüssigem $BaCl_2$ sogleich als undeutlich kristallinischer Nd. aus; bei Anwendung mäßig konz. Lsgg. erhält man ihn nach einigem Stehen in spießigen Kristallen. — Verliert bei 150° einen Teil, beim Glühen unter Aufblähen sämtliches H_2O und hinterläßt ein Metaphosphat, welches auch bei starker Glühhitze nicht schmilzt, und welches sich beim Digerieren mit wss. Na_2CO_3 nicht mehr zu Natriumdimetaphosphat umsetzt (wie dies das ungeglühte Baryumdimetaphosphat tut). FLEITMANN (*Pogg.* 78, 254; *J. B.* 1849, 237). Bleibt auch nach Verlust sämtlichen Kristallwassers noch Dimetaphosphat; schmilzt beim Glühen, wobei es in Tetrametaphosphat übergeht. GLATZEL. — Löst sich schwieriger in W. als Baryumtrimetaphosphat. FLEITMANN. Löslich in 50 T. H_2O. GLATZEL. Wird durch sd. konz. HCl oder HNO_3 wenig angegriffen, durch konz. H_2SO_4 wird es leicht zersetzt. Vereinigt sich weder mit Na- noch mit NH_4-Dimetaphosphat zu Doppelsalzen. FLEITMANN.

	Berechnet von GLATZEL.	FLEITMANN.	TAMMANN.	GLATZEL.
BaO	46.16	46 51		45.20
P_2O_5	42.87	43.25		43.71
$2H_2O$	10.87	10.76	11.30	11.09
$BaP_2O_6.2H_2O$	100.00	100.52		100.00

TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 422).

c) *Baryumtrimetaphosphat.* $Ba_3(P_3O_9)_2,6H_2O$. — Man vermischt die Lsgg. von 1 T. $Na_3P_3O_9$ in 10 bis 15 T. H_2O mit der nahezu gesättigten (mäßig verd., LINDBOM) wss. Lsg. von 2 bis 3 T. $BaCl_2$ (bei Anwendung anderer Verhältnisse bildet sich ein Na-Ba-Doppelsalz) und filtriert den etwa gebildeten Nd. ab. Aus dem Filtrat kristallisieren schiefe, rhombische Prismen, welche bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade sauer werden, dabei 4.12 % H_2O (ber. für 2 Mol. 3.62 %), bei höherer Temp. unter Aufblähen den Rest des W. (im ganzen 10.88 %) verlieren, auch bei Rotglut nicht schmelzen und nach dem Glühen in Säuren unl. geworden sind, FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann.* 65, 313; *J. B.* 1847 u. 1848, 358), (sich also in Hexametaphosphat verwandelt haben, LINDBOM). — Die langen, feinen Nadeln der Verb. reagieren neutral, sie verlieren über konz. H_2SO_4 kein H_2O, bei 100° 5.33 %, ber. für 3 Mol. 5.42 %, den Rest verlieren sie erst bei über 180°. LINDBOM (*Lunds Univers. Arsskrift* 1873, X). — In 1 Liter H_2O lösen sich bei gewöhnlicher Temp. 2.589 g der Verb. WIESLER (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 198).

Aequivalentleitfähigkeit in wss. Lsg. nach Wiesner:

v	128	256	512	1024	2048
λ	64.7	76.0	89.4	106.6	125.5

Ll. in HCl. Lindbom.

				Berechnet von			
Entwässert		Fleitmann u. Henneberg.		Wiesler.	Lindbom.	Wiesler.	v. Knorre.
			3BaO	46.22	46.04	46.29	46.19
3BaO	51.86	52.17	$3P_2O_5$	42.90	42.32	42.45	
$3P_2O_5$	48.14	48.43	$6H_2O$	10.80	10.70	10.86	10.69
$Ba_3(P_3O_9)_2$	100.00	100.60	$Ba_3(P_3O_9)_2,6H_2O$	100.00	99.06	99.60	

v. Knorre (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 383).

d) *Baryumtetrametaphosphat.* $Ba_2P_4O_{12}$. *α) Wasserfrei.* — Man verfährt wie zur Darst. von wasserfreiem Dimetaphosphat, erhitzt aber die Komponenten schließlich auf dunkle Rotglut bis zum Schmelzen und läßt im Verlaufe mehrerer Stunden abkühlen. — Wie das Dimetaphosphat gereinigt, bildet es kleine, weiße, undurchsichtige Kristalle, die selbst durch sd. H_2SO_4 nur unvollkommen zersetzt, dagegen durch Schmelzen mit Na_2CO_3 vollständig aufgeschlossen werden. Bei der Digestion mit einer wss. Lsg. von Alkalikarbonat entsteht Alkalitetrametaphosphat. Glatzel.

		Glatzel.
Ba	46.44	46.70
P	21.02	20.69
O	32.54	32.61
$Ba_2P_4O_{12}$	100.00	100.00

β) Mit 8 *Mol.* H_2O. — Durch Zufügen von überschüssigem $BaCl_2$ zu einer Lsg. von $Na_4P_4O_{12}$. — Weißes Pulver, aus verd. Lsg. spießige Kristalle. Löslich in 65 T. H_2O. Verliert sein Kristallwasser vollständig erst bei schwachem Glühen. Ungeglüht wird es bereits durch HNO_3, nach dem Glühen nur durch konz. H_2SO_4 angegriffen. Nach dem in starker Rotglut stattfindenden Schmelzen bildet es bei langsamem Erkalten wieder die wasserfreie Verb. Glatzel.

		Glatzel.
	Berechnet	Gefunden
Ba	37.33	37.22
P	16.89	16.79
H_2O	19.62	20.09

e) *Baryumditetrametaphosphat.* $BaBa_2(PO_3)_6,12H_2O$. — Durch Umsetzung der Lsg. von $K_2Na_4(PO_3)_6$ (vgl. Bd. II, 1, S. 469) oder von $Li_2Na_4(PO_3)_6$ (vgl. Bd. II, 1, S. 477) mit $BaCl_2$-Lsg. — Lufttrocken weißes Pulver, welches sehr schwer, nur vor dem Gebläse schmilzt. Tammann (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 444).

		Tammann.	
BaO	41.73	40.92	40.88
P_2O_5	38.67	38.99	38.83
H_2O	19.60	20.01	20.13
$BaBa_2(PO_3)_6,12H_2O$	100.00	99.92	99.84

f) *Baryumhexametaphosphat.* $Ba_3(PO_3)_6$. — Die aus dem Ag-Salz durch H_2S abgeschiedene wss. $H_6P_6O_{18}$ fällt eine Lsg. von $Ba(OH)_2$ sogleich, eine solche von $BaCl_2$ erst nach einiger Zeit flockig. $Na_6(PO_3)_6$ gibt mit $BaCl_2$ einen voluminösen Nd. und ein sauer reagierendes Filtrat. Der Nd. wird beim Stehen oder Kochen nicht ölartig; er löst sich in überschüssigem $Na_6(PO_3)_6$, die Lsg. ist durch NH_3 nicht fällbar. H. Rose (*Pogg.* 76, (1849) 3). — Aus der Lsg. des durch Glühen von NaH_2PO_4 erhaltenen Metaphosphats fällt überschüssiges $BaCl_2$ einen gallertartigen Nd., welcher bei Rotglut H_2O abgibt, unvollständig schmilzt und sich dann schwierig

in HNO_3 löst. In W. löst er sich erst bei mehrstündigem Kochen in Form von $BaH_4(PO_4)_2$. GRAHAM (*Pogg.* 32, (1834) 68). — Unl. in NH_4Cl-haltigem Wasser. WACKENRODER. Das geglühte Salz enthielt 52.04 % BaO, ber. 51.89 % BaO. GRAHAM. — Vgl. auch c).

			LÜDERT.	
BaO	51.86	51.03	51.90	53.34
P_2O_5	48.14	48.97	47.10	46.66
$Ba_3(PO_4)_2$	100.00	100.00	100.00	100.00

III. Baryum, Phosphor und Stickstoff. A. *Imidodiphosphorsaures Baryum.* a) $Ba_3(NP_2O_5)_2$. *Basisches.* — Vgl. Bd. I, 3, S. 227. — Eine Lsg. von Ammoniumimidodiphosphat wird mit einer stark ammoniakalischen Lsg. von $BaCl_2$ versetzt. Voluminöser Nd., etwas grau gefärbt. MENTE (*Ann.* 248, (1888) 242).

	Berechnet.	MENTE. Gefunden.
Ba	54.3	54.2
P	16.3	16.1
N	3.7	3.6

b) $Ba(P_2O_5.NH),H_2O$. *Normales.* — Man trägt in 10 g $POCl_3$ 4 g Ammoniumkarbamat ein, erwärmt dann einige Stunden auf 50°, löst in HCl und fällt mit $BaCl_2$; die gleiche Verb. fällt auch nach vorheriger Neutralisation der Lsg. aus. MENTE.

	Berechnet.	MENTE. Gefunden.
Ba	44.0	43.8
P	19.8	20.1
N	4.5	4.4

B. *Diimidodiphosphorsaures Baryum.* $BaP_2O_4(NH)_2$. — Vgl. Bd. I, 3, S. 228. — Die wss. Lsg. der S. wird mit NH_3 fast neutralisiert und dann mit $BaCl_2$ gefällt. Entsteht auch beim Kochen von Diimidodiphosphormonaminsäure durch Kochen mit $Ba(OH)_2$-Lsg. oder mit ammoniakalischem $BaCl_2$. — In stark verd. Säuren swl. Verliert bei 100° kein Wasser. MENTE (*Ann.* 248, (1888) 244).

	Berechnet.	MENTE. Gefunden.
Ba	46.8	46.2
P	21.19	21.1
N	9.55	9.5

C. *Monoamidopyrophosphorsaures Baryum.* $Ba(O_3.P_2O_3.NH_2)_2$. — Vgl. Bd. I, 3, S. 228. — Neutralisiert man wss. $H_4P_2O_7$ mit NH_3 und setzt eine zur Neutralisation nicht ausreichende Menge $Ba(OH)_2$ hinzu, so erhält man einen Nd., welcher sich beim Erhitzen schwärzt und dabei NH_3 und ein Sublimat abgibt. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* [2] 6, 65; *J. B.* 1868, 187). — Man löst $N_3P_3Cl_6$ in alkohol. NH_3 und versetzt die so erhaltene Lsg. von pyrophosphordiaminsaurem Ammonium mit einem Ueberschuß von $BaCl_2$. Alsdann filtriert man von dem ausgefallenen Nd. ab und kocht das Filtrat. Der zuerst ausgefallene Nd. besteht aus diamidopyrophosphorsaurem Baryum; derjenige, welcher beim Kochen des Filtrates in Form eines weißen, körnigen Pulvers ausfällt ist pyrophosphormonaminsaures Baryum. Löslich in HCl und HNO_3, unl. in Essigsäure. GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] 2, 233; *J. B.* 1864, 148).

			GLADSTONE u. HOLMES.	
3Ba	411.6	54.21	54.08	53.74
4P	124	16.32	16.38	
2N	28	3.68		3.64
4H	4	0.53		
12O	192	25.26		
$Ba(O_3.P_2O_3.NH_2)_2$	759.6	100.00		

Aeltere Analysen von GLADSTONE vgl. *Ann.* 76, (1850) 84.

D. *Diamidopyrophosphorsaures Baryum.* $BaO_2.P_2O_3.(NH_2)_2$. — Vgl. Bd. I, 3, S. 229. — Darst. vgl. bei C). Gallertartiger Nd., welcher nach dem Trocknen ein weißes, erdiges Pulver bildet. GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] 2, 233; *J. B.* 1864, 150). — Das diamidopyrophosphorsaure Ba von SCHIFF (*Ann.* 103, 170; *J. B.* 1857, 102), welches derselbe aus P_2O_5, NH_3 und einem Ba-Salz erhielt, enthielt 47.1 % Ba und 21.2 % P. Nach GLADSTONE u. HOLMES stellt dasselbe vielleicht nur Baryummetaphosphat vor, ber. 46.4 % Ba, 21.2 % P.

			GLADSTONE u. HOLMES.	
Ba	137.2	44.08	43.81	44.04
2P	62.0	19.91		18.94
2N	28.0	9.00	8.94	
4H	4.0	1.27		
5O	80.0	25.74		
$BaO_2.P_2O_3(NH_2)_2$	311.2	100.00		

E. *Triamidopyrophosphorsaures Baryum.* a) $BaO(NH)P_2O_3(NH_2)_2$. — Vgl. Bd. I, 3, S. 230. — Man suspendiert die S. in einer ammoniakalischen Lsg. von überschüssiger $BaCl_2$. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* 4, 6; *C.-B.* 1866, 344; *J. B.* 1866, 146).

			GLADSTONE.	
Ba	137.2	44.23	43.84	44.18
2P	62	20.00		20.48
3N	42	13.54	13.14	
5H	5	1.60		
4O	64	20 63		
$BaO(NH)P_2O_3(NH_2)_2$	310.2	100.00		

b) $Ba[O.P_2O_3(NH_2)_3]_2$ — Man suspendiert die S. in einer wss. Lsg. von $BaCl_2$ und neutralisiert freigewordene HCl vorsichtig mit NH_3. — Durch HCl zersetzbarer Nd. GLADSTONE.

			GLADSTONE.	
Ba	137.2	28.28	28.06	28.27
4P	124	25.56		25.34
6N	84	17.31	17.24	
12H	12	2.47		
8O	128	26.38		
$Ba[O.P_2O_3(NH_2)_3]_2$	485.2	100.00		

F. *Nitrilotrimetaphosphorsaures Baryum.* BaP_3NO_7,H_2O. — Durch Fällung der wss. Lsg. der freien S. mit einem Ba-Salz, gleichgültig, ob die Lsg. sauer, neutral oder alkal. ist. Unl. in verd. und konz. Säuren, H_2SO_4 verwandelt jedoch bei längerem Erhitzen in $BaSO_4$. Unl. in wss. NH_3, unveränderlich beim Kochen mit konz. Lsgg. von Na_2CO_3 oder NaOH. MENTE (*Ann.* 248, (1888) 251).

		MENTE.		
	Berechnet.	Gefunden.		
Ba	38.5	38.1	38.6	38.6
P	26 1	25.5	25.9	26.0
N	3.95		4.1	4.2

Auch ein basisches Salz scheint zu existieren, für die Existenz eines sauren Salzes wurden jedoch keine Anzeichen gefunden. STOCKES.

G. *Trimetaphosphimsaures Baryum.* $Ba_3(P_3N_3O_6H_3)_2$, *mit* 4 *oder* 6 *Mol.* H_2O. — Vgl. Bd. I, 3, S. 235. — 1. Triphosphonitriltetrachlorhydrin gibt eine klare Lsg. mit NH_3 und $BaCl_2$, welche beim Kochen einen körnigen Nd. ausscheidet. — 2. Aetherisches Chloronitrid und wss. Baryumacetat geben eine Fällung. — 3. Durch Fällung der Lsg. des K-Salzes mit $BaCl_2$. — Wl. in W.; ll. in NH_4Cl-Lsg. Wird aus letzterer durch Kochen teilweise wieder gefällt. STOKES (*Am. Chem. J.* 18, (1896) 644).

	Berechnet. für $Ba_3(P_3N_3O_6H_3)_2,4H_2O$	für $Ba_3(P_3N_3O_6H_3)_2,6H_2O$	STOKES. Gefunden. Nach 1) getr. bei 100°.	Nach 2) im Vakuum.	Nach 3) bei 100°.
Ba	43.96	42.35	41.75	41.91	43.79
P	19.89	19.16	19.91	20.86	20.46

H. *Tetrametaphosphimsaures Baryum.* $Ba_2P_4N_4O_8H_4,2H_2O$. — Vgl. Bd. I, 3, S. 237. — Eine Lsg. von 1 T. des Di- oder Tetraammoniumsalzes in 500 T. sd. W. wird mit überschüssigem $BaCl_2$ gefällt. Voluminöser Nd., aus mikroskopischen, verästelten oder gegabelten Nädelchen bestehend. Unl. in W., wird durch Essigsäure nicht zers. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° kein Wasser. STOKES (*Am. Chem. J.* 18, (1896) 787).

	Berechnet.	STOCKES. Gefunden.	
Ba	44.83	42.91	42.39
P	20.28	20.17	20.18

J. *Pentametaphosphimsaures Baryum.* — Vgl. Bd. I, 3, S. 239. — Eine Lsg. des Na-Salzes (vgl. Bd. II, 1, S. 408) gibt mit $BaCl_2$ einen dichten Nd., unl. in W. und Essigsäure. STOKES (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 46).

K. *Ammoniumbaryummetaphosphat.* a) *Ammoniumbaryumdimetaphosphat.* $(NH_4)_2Ba(PO_3)_4,2H_2O$. — Durch Vermischen sehr verd. Lsgg. von $(NH_4)_2P_2O_6$ und $BaCl_2$. Nimmt man nicht sehr verd. Lsgg., so entsteht das reine Ba-Salz. Wl. in Säuren, wird nur von sd. konz. H_2SO_4 vollständig zersetzt. Das Kristallwasser entweicht bei schwachem Glühen, bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt sich NH_3 und P_2O_5, worauf schließlich Schmelzung eintritt. Beim langsamen Erkalten bildet sich Tetrametaphosphat. GLATZEL (*Dissert. Würzburg* 1880).

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.
NH_4	6.89	7.03
Ba	26.09	25.98
P	23.62	23.52
H_2O	6.86	6.95

b) *Ammoniumbaryumtrimetaphosphat.* $(NH_4)Ba(PO_3)_3,H_2O$. — Man fällt aus der Lsg. von $NaBa(PO_3)_3$ die Hälfte des Ba durch Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$, filtriert und läßt kristallisieren; es kristallisiert anfangs $(NH_4)Ba(PO_3)_3,H_2O$ aus, zuletzt erhält man jedoch undeutliche Kristalle einer Na-NH_4-Verb. — Kleine, schiefe Prismen mit abgestumpften Längskanten und pyramidaler Zuspitzung. Verliert bei 100° nicht an Gewicht, beim Glühen entweichen W. und NH_3, der Rückstand schmilzt zu einem klaren, in HCl ziemlich wl. Glase. — Ll. in Wasser. LINDBOM (*Lunds Univers. Arsskrift* 1874, 21).

		LINDBOM (Mittel).
$(NH_4)_2O$	6.34	
BaO	37.32	37.07
P_2O_5	51.95	52.10
H_2O	4.39	$(NH_4)_2O + H_2O$: 11.11
$(NH_4)Ba(PO_3)_3,H_2O$	100.00	100.28

L. *Baryumnitrat mit Baryumphosphat?* — Beim Vermischen der Lsgg. von $Ba(NO_3)_2$ und $(NH_4)_2HPO_4$ entsteht ein gallertartiger Nd., welcher schwierig auszuwaschen ist und daher durch Abpressen von der Fl. befreit werden muß. Sd. W. entzieht ihm $Ba(NO_3)_2$, während Baryumphosphat zurückbleibt. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 2, (1816) 162).

IV. Baryum, Phosphor und Schwefel. A. *Baryumdithioorthophosphat.* $Ba_3(PO_2S_2)_2$. a) *Mit 6 Mol.* H_2O. — Durch Stehenlassen von b) über H_2SO_4. STOCK (*Ber.* 39, (1906) 1989).

	Berechnet.	Stock. Gefunden.	
Ba	53.15	53.66	
H	1.57	1.53	
S	16.58	16.40	16.28
P	8.02	7.96	8.09

b) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — 1. Durch mehrtägiges Stehenlassen der wss. Lsg. von Baryumnitrilodithiophosphat (vgl. unten) in der Kälte. Stock (*Ber.* **39**, (1906) 2004). — 2. Vermischt man die Lsg. von $Na_3PO_2S_2$ mit $BaCl_2$, so fällt die Verb. sofort als weißer Nd. aus. Derselbe nimmt beim Schütteln Seidenglanz an, läßt jedoch u. Mk. keine Kristallform erkennen und verliert den Glanz auch wieder beim Trocknen. Kubierschky (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 103).

	Berechnet.	Stock. Gefunden.	Kubierschky. Gefunden.		
3Ba	50.85	51.62	51.11		51.11
4S	15.82	16.16	14.27		16.08
2P	7.66	7.23	7.63	7.70	7.79
$8H_2O$	17.80			18.20	

B. *Baryumsulfat mit Baryummetaphosphat.* — Versetzt man die Lsg. von $Na_6(PO_3)_6$ mit einem großen Ueberschuß von verd. HCl und darauf mit $BaCl_2$, so erhält man auf Zusatz von verd. H_2SO_4 kristallinische Ndd., welche außer H_2SO_4 und BaO noch 6 bis 14 % P_2O_5 enthalten. War die Menge des $Na_6(PO_3)_6$ sowie diejenige der H_2SO_4 nicht groß, so entstehen die Ndd. erst nach 24 bis 48 Stunden; auch dann bleiben 0.148 g $BaSO_4$ in 100 ccm der Fl. gelöst, welche beim Kochen gefällt werden. Scheerer (*J. prakt. Chem.* **75**, 115; *J. B.* **1858**, 121).

C. *Baryumnitrilodithiophosphat.* $N \vdots P{<}^{S}_{S}{>}Ba,H_2O$. — Zwei g des NH_4-Salzes werden in CO_2-freiem, eiskaltem W. gelöst und in 125 ccm ebenfalls k. $Ba(OH)_2$-Lsg., welche 2.1 g Ba enthält, unter kräftigem Schütteln eingegossen. Der abzentrifugierte Nd. wird mit eishaltigem W. durchgeschüttelt und nochmals zentrifugiert; dies Verf. wird dreimal wiederholt, worauf die Sbst. zuerst bei gewöhnlicher Temp., darauf bei 100° auf Thon über P_2O_5 getrocknet wird. — Die frisch bereitete Lsg. verändert sich beim Erwärmen mit NaOH nicht, mit HCl entwickelt sie H_2S und gibt nunmehr mit Alkali NH_3. Das trockene Salz verliert bei 160° W., zersetzt sich aber gleichzeitig unter Gelbfärbung und Entw. von $(NH_4)_2S$. Beim Erwärmen mit viel W. tritt mit steigender Temp. mehr und mehr Lsg. ein, bis die klare Lsg. plötzlich eine starke Abscheidung von S und $Ba_3(PO_4)_2$ ergibt, worauf sich Geruch nach H_2S entwickelt. In der Kälte scheiden sich im Laufe einiger Tage aus der Lsg. Kristalle von $Ba_3(PO_2S_2)_2$, $8H_2O$ aus. Stock (*Ber.* 39, (1906) 2004).

	Berechnet.	Stock. Gefunden.	
Ba	51.93	51.36	51.02
H	6.81	6.81	
S	24.23	24.85	
P	11.72	11.93	12.15

V. Baryum, Phosphor und Halogene. A. *Baryumfluorphosphat.* $3Ba_3(PO_4)_2$, $BaFl_2$. (*Baryumfluorapatit*). — 1. Man oxydiert 1.88 g P mittels HNO_3 zu H_3PO_4, versetzt die wss. Lsg. derselben mit 26.24 g $Ba(NO_3)_2$, welches in etwas HNO_3-haltigem W. gelöst war, und bringt die Lsg. in einer Platinschale mit 0.7 g einer 57 %-igen HFl zusammen. Bei vorsichtigem Neutralisieren mit NH_3 scheidet sich ein körniger Nd. aus, welcher durch Umkristallisieren größere Kristalle von der Form des Apatits zeigt. Woyczinski (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 310). — 2. Darst. analog der ent-

sprechenden Ca-Verb., jedoch ist Ggw. von etwas Alkalifluorid notwendig, damit B. von $KBaPO_4$ vermieden wird. DITTE (*Compt. rend.* **99**, (1884) 794).

	Berechnet.	WOYCZINSKI Gefunden.
Ba	69.3	69.31
Fl	1.93	2.07
P	9.4	9.28

B. *Baryumchlorophosphat.* a) $3Ba_3(PO_4)_2,BaCl_2$. (*Baryumchlorapatit.*) — Durch Schmelzen von $Ba_3(PO_4)_2$ mit einem Ueberschuß von $BaCl_2$. Stark glänzende, hexagonale Prismen von 120° mit rhomboedrischer Zuspitzung. Enthielt 89.5% $Ba_3(PO_4)_2$; 10.5% $BaCl_2$. Ber. 89.66; 10.34%. DEVILLE u. CARON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, 451; *J. B.* **1863**, 145).

b) $4BaH_4(PO_4)_2.BaCl_2$. — Kristallisiert aus der Lsg. von $Ba_3(PO_4)_2$ in HCl in harten, gut ausgebildeten Kristallen. ERLENMEYER (*N. Jahrb. Pharm.* **7**, 225; *J. B.* **1857**, 145).

c) *Andere, ähnliche Verbindungen.* — Fällt man eine Lsg. von $BaHPO_4$ in HCl nach oder ohne Zusatz von $BaCl_2$ mit NH_3, so enthält der weiße, pulverige Nd. 6.77% $BaCl_2$, 65.36% BaO, 24.75% P_2O_5 und 3.47% H_2O. Der Gehalt an $BaCl_2$ ist jedoch ein wechselnder. LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] **56**, 265; *J. B.* **1847** u. **1848**, 339). — Glüht man P_2O_5 mit $BaCl_2$ und entzieht der erkalteten M. das überschüssige $BaCl_2$ durch W., so zeigt der Rückstand keine konstante Zus. (vgl. α)); wurde während des Glühens Ammoniumkarbonat in den Tiegel geworfen, so zeigt er die Zus. β). H. ROSE (*Pogg.* **8**, (1826) 211).

	α)	α)	β)	β)	β)	β)
BaO	57.07	66.40	59.74	64.16	61.86	60.14
P_2O_5	29.09	23.09	31.23	26.09	34.04	36.18
$BaCl_2$	13.84	10.51	9.03	9.75	4.10	3.68
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Baryum und Bor.

Uebersicht: A. Baryumborid, BaB_6, S. 96. — B. Baryumborate, S. 96. — C. Baryumperborate, S. 99. — D. Baryumborofluorid, $BaFl_2,2BFl_3,2H_2O$, S. 99. — E. Baryumchloroborat, $3BaO,5B_2O_3,BaCl_2$, S. 100. — F. Baryumbromoborat, $3BaO,5B_2O_3,BaBr_2$, S. 100.

A. *Baryumborid.* BaB_6. — Nach der Methode zur Darst. von CaB_6 (vgl. dies). MOISSAN (*Compt. rend.* **125**, (1897) 629; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 1019). — 2. Man erhitzt $BaCl_2$ oder $BaFl_2$ mit einem Ueberschuß von B im elektrischen Ofen. JÜNGST u. MEWES (*D. R.-P.* 157615 (1902); *C.-B.* **1905**, I, 194). — Nach MOISSANS Methode leichter, in besserer Ausbeute und reinerem Zustande zu erhalten als CaB_6. Von gleichem Aussehen wie dieses; kleine, sehr regelmäßige Kristalle; D.[15] 4.36; ritzt Bergkristall und Rubin, aber nicht Diamant. — Chemisches Verhalten wie das des CaB_6. MOISSAN.

		MOISSAN.	
Ba	67.57	67.20	67.09
B	32.43	32.25	32.28
C		0.29	0.31
BaB_6	100.00	99.74	99.68

B. *Baryumborat.* a) *Schmelzen von BaO und B_2O_3.* — Aus dem Verhalten dieser Schmelzen ergibt sich die Existenz der Verbb. BaO,B_2O_3, $2BaO,B_2O_3$ und $3BaO,B_2O_3$. — Eine Schmelze mit weniger als 0.251 Aeq. BaO auf 1 Aeq. B_2O_3 erstarrt glasartig ohne Anzeichen von Kristallisation. Eine solche mit höherem Gehalt an BaO erstarrt unter immer stärkerer Trübung, schließlich mit marmorartigem Aussehen, wobei die Temp., bei welcher Trübung eintritt, immer höher wird. Bei 0.33 Aeq. BaO erreicht der Schmp. wie auch die Zeitdauer der Kristallisation ein Maximum, ent-

sprechend der Verb. BaO,B_2O_3. Ein zweites Maximum liegt bei 0.67 Aeq. BaO und einer Temp. von 1002°, entsprechend der Verb. $2BaO,B_2O_3$; zwischen diesen beiden Verbb. liegt ein Eutektikum mit 0.52 Aeq. BaO auf 1 Aeq. B_2O_3, welchem der Schmp. 750 bis 800° zukommt. — Eine weitere Verb. liegt bei 1 Aeq. BaO auf 1 Aeq. B_2O_3 ($3BaO,B_2O_3$); sie schmilzt bei ca. 1300°. Zwischen dieser und der Verb. $2BaO,B_2O_3$ und Schmelzen mit höherem B_2O_3-Gehalt liegen keine Minima, sondern diese Verbb. drücken sich nur durch Knicke in der mit wechselndem B_2O_3-Gehalt stetig steigenden Schmelzpunktskurve aus. — Bei einem Gehalt der Schmelze an 1.3 Aeq. BaO tritt bei 1450° noch nicht Schmelzung ein. — Schmelzen von BaO mit mehr als 2 Gew.-T. B_2O_3 liefern zwei Schichten, deren obere wenig, deren untere viel B_2O_3 enthält. Eine Verb. ließ sich hieraus nicht isolieren. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 243).

b) $3BaO,B_2O_3$. — Darst. und Eigenschaften analog der Verb. $3SrO,B_2O_3$, bzw. $3CaO,B_2O_3$. OUVRARD (*Compt. rend.* **132**, (1901) 258). — Vgl. auch unter a).

		OUVRARD.	
BaO	86.77	85.71	86.20
B_2O_3	13.23	12.86	12.90
$3BaO,B_2O_3$	100.00	98.57	99.10

c) $2BaO,B_2O_3$. — Analog der entsprechenden Sr-Verbindung. OUVRARD (*Compt. rend.* **142**, (1906) 283). — Vgl. auch unter a).

d) BaO,B_2O_3. *α) Wasserfrei.* — Durch Schmelzen von $NaBO_2$ mit der äquivalenten Menge von $BaCl_2$ und Auslaugen mit Wasser. BENEDIKT (*Ber.* **7**, (1874) 703). — Analog der entsprechenden Sr-Verb. OUVRARD (*Compt. rend.* **142**, (1906) 283). Vgl. auch bei a). — Lose Nadeln. — Gef. 68.54% BaO, ber. 68.64%. BENEDIKT.

β) Mit 2 *Mol.* H_2O. — Man fügt B_2O_3 zu überschüssigem wss. $Ba(OH)_2$ und kocht, wodurch der anfangs ausfallende, amorphe Nd. von $2BaO,3B_2O_3$ in kristallinisches $BaO.B_2O_3,H_2O$ übergeführt wird. ATTERBERG (*Oefvers. af K. Vetensk. Akad. Förh.* **1874**, Nr. 6, 27). — Analog der entsprechenden Sr-Verb. OUVRARD.

		ATTERBERG.
BaO	59.07	59.00
B_2O_3	27.03	
$2H_2O$	13.90	13.39
$BaO,B_2O_3,2H_2O$	100.00	

γ) Mit 4 *Mol.* H_2O. — Beim Eintropfen einer warmen, mäßig verd. Lsg. von 2 Mol. $Ba(OH)_2$ in eine gleichfalls w. Lsg. von 1 Mol. $B(OH)_3$; der sich anfangs ausscheidende voluminöse Nd. löst sich allmählich und erscheint beim Erkalten in Form glasglänzender, kurzer, vierseitiger Prismen. Die Kristalle schmelzen nicht in ihrem Kristallwasser; nach dem Entwässern schmelzen sie erst bei Weißglut; nach dem Schmelzen erstarrt die M. unter Knattern zu einer aus langen Nadeln bestehenden, aufgeschwollenen Masse. ATTERBERG. — Analog der entsprechenden Sr-Verb. OUVRARD.

		ATTERBERG.
BaO	51.88	51.56
B_2O_3	23.72	
$4H_2O$	24.40	24.61
$BaO,B_2O_3,4H_2O$	100.00	

δ) Mit 5 *Mol.* H_2O. — Man fällt eine Lsg. von $Na_2B_4O_7$ mit derjenigen eines Ba-Salzes, dekantiert den Nd. und digeriert ihn einige Stunden mit einer Lsg. von $Ba(OH)_2$. Hierbei verwandelt er sich in schöne, glänzende, durchsichtige Kristalle, die in der Wärme sämtliches W. verlieren und bei Rot-

glut zu einer glasigen M. schmelzen. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 253; auch *Compt. rend.* **96**, (1883) 706).

ε) *Verschiedenes.* — Der durch KBO_2 aus einer Lsg. von $BaCl_2$ gefällte Nd. entspricht gleichfalls der Zus. BaO,B_2O_3; der Wassergehalt wurde nicht ermittelt. Berzelius. Die gleiche, beim Fällen alkohol. Lsgg. von B_2O_3 mit $Ba(OH)_2$ entstehende Verb. ist auch in A. von 78 %, und bei Ggw. von überschüssigem $Ba(OH)_2$ fast unveränderlich und unl.; CO_2 wirkt auf ein derartiges alkoholisches Gemisch auch nicht spurenweise esterifizierend. Morse u. Horn (*Am. Chem. J.* **24**, 105; *C.-B.* **1900**, II, 643); vgl. Morse u. Burton (*Am. Chem. J.* **10**, 2; *C.-B.* **1888**, 766), welche auf Fällung der alkohol. B_2O_3-Lsg. mit einer gemessenen Menge $Ba(OH)_2$, Einleiten von CO_2, Glühen und Wägen des Gemisches von BaO,B_2O_3 und $BaCO_3$ eine Methode zur Bestimmung des B_2O_3 gründeten. Nach Jones (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **14**, 49; *C.-B.* **1902**, II, 630) ist CO_2 durchaus nicht ohne Einw. auf das Borat und die Methode aus diesem und anderen Gründen unzureichend. — Vermischt man 1) in der Kälte, 2) bei Siedehitze Lsgg. von 1 Mol. $BaCl_2$ und 2 Mol. $NaBO_2$ in 12 Mol. H_2O und kocht einige Zeit, so erhält man amorphe voluminöse Ndd., welche beim Trocknen CO_2 anziehen und unausgewaschen auf 4 At. Ba, 4 bzw. 7 Mol. H_2O enthalten. Sie lösen sich in k., leichter noch in h. Wasser. H. Rose (*Pogg.* **87**, 1; *J. B.* **1852**, 314). Das nach 1) dargestellte Salz enthielt 57.35 % BaO, 26.98 % B_2O_3, 6.08 % CO_2, 7.31 % H_2O und 2.25 % NaCl; das nach 2) erhaltene enthielt 58.43 % BaO, 25.11 % B_2O_3, 4.40 % CO_2, 11.04 % H_2O und 1.02 % NaCl; hieraus berechnet Rose die Formeln $3(BaO.B_2O_3,H_2O),CO_2$ bzw. $4(BaO,B_2O_3,CO_2,7H_2O)$. — Durch Eintropfen von $Na_2O,4B_2O_3$ in eine w. Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ erhielt Laurent (*Compt. chim.* **1850**, 33; *Ann.* **76**, 263; *J. B.* **1850**, 256, mit Analysen), eine Verb. $BaO.B_2O_3,10H_2O$. — 1 T. BaO schmilzt mit 2 T. $Na_2B_4O_7$ zu einem durchsichtigen Glase. Guyton-Morveau. Bei geringem Gehalt an BaO bleibt die vor dem Lötrohr erhaltene Schmelze beim Erstarren durchsichtig, bei hohem Gehalt an BaO erstarrt sie weiß. Berzelius.

e) $2BaO,3B_2O_3$. α) *Wasserfrei.* — Gleiche Mol. B_2O_3 und BaO liefern beim Schmelzen eine kristallinisch erstarrende M., aus welcher durch Umschmelzen mit NaCl und $BaCl_2$ sechsseitige, durch Pyramiden begrenzte Säulen erhalten werden. Ll. in w. verd. Säuren. Enthielt 58.46 % BaO; ber. 59.33 %. Ditte (*Compt. rend.* **77**, (1873) 892). — Vgl. jedoch a).

β) *Mit* 7 *Mol.* H_2O. — Schwerer, amorpher Nd., welcher, bei der Darst. von d), γ) erhalten, sich mit überschüssigem wss. $Ba(OH)_2$ in BaO,B_2O_3 umwandelt. Verliert bei 100° 4 Mol. H_2O, den Rest bei weiterem Erhitzen ohne Schäumen; schmilzt bei Rotglut. Atterberg.

		Atterberg.
2BaO	47.68	47.19
$3B_2O_3$	32.69	
$7H_2O$	19.63	19.82
$2BaO,3B_2O_3,7H_2O$	100.00	

f) $3BaO,5B_2O_3,6H_2O$. — Der durch $Na_2B_4O_7$ in einer wss. Lsg. von $BaCl_2$ hervorgebrachte Nd. enthält bei Anwendung von überschüssigem $Na_2B_4O_7$ 56.47, bei Anwendung von überschüssigem $BaCl_2$ bis zu 58.59 % BaO (nach Abzug des H_2O); derselbe besteht daher im wesentlichen aus einer Verb. 3BaO, $5B_2O_3$; ber. 56.77 % BaO. — Er läßt sich unzersetzt, jedoch nur mit erheblichem Verlust, auswaschen, zieht dabei CO_2 an und enthält nach dem Trocknen bei 100° noch 6 Mol. (11.8 %) H_2O, von denen bei 200° 5.5 bis 6.1 %, bei 300° 9 bis 10 % fortgehen. H. Rose (*Pogg.* **87**, 1; *J. B.* **1852**, 314), mit vielen Analysen. — Schmilzt beim Glühen zu einem undurchsichtigen Glase. Löst sich in einigen hundert T. k. W., fällt aus der h. bereiteten Lsg. beim Erkalten teilweise in Form eines weißen Pulvers aus. Rose. CO_2 gibt darin einen Nd. von $BaCO_3$. Berzelius. — Ll. in wss. NH_4Cl und NH_4NO_3, Brett, Wackenroder, sowie in $BaCl_2$, Rose.

Bei 100° getrocknet.		Rose.
3BaO	50.09	50.34
$5B_2O_3$	38.13	
$6H_2O$	11.78	12.06
$3BaO,5B_2O_3,6H_2O$	100.00	

g) $BaO,2B_2O_3$. *α) Wasserfrei.* — Man fällt eine Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ mit $Na_2B_4O_7$, wäscht den Nd., welcher beim Auswaschen mit W. B_2O_3 verlieren würde, mit einer k. gesättigten Lsg. von B_2O_3 aus, trocknet ihn und schmilzt ihn mit einem Gemisch von NaCl und KCl. Kurze, feine Nadeln, unter einem Winkel von 60° sternförmig gekreuzt. Langsam löslich in w. verd. HNO_3. — Enthält 52.37 % BaO; ber. 52.39 %. DITTE (*Compt. rend.* **77**, (1873) 892; *Compt. rend.* **96**, (1883) 706). — Vgl. auch a).

β) Wasserhaltig. — Hierher gehören wahrscheinlich die von GMELIN, BERZELIUS, THÉNARD und TÜNNERMANN aus überschüssiger Lsg. von $BaCl_2$ mittels $Na_2B_4O_7$ gefällten Ndd.; dieselben enthielten nach dem Schmelzen 52.79 %, TÜNNERMANN; 54.9 %, GMELIN; 55.8 %, BERZELIUS; 57.8 %, THÉNARD, BaO; ber. 52.39 %. TÜNNERMANN fand 46.71 % BaO, 11.50 % H_2O; ber. für $BaO,2B_2O_3,2H_2O$: 46.65; 10.96 für das nicht geglühte Salz. Bei Anwendung eines Ueberschusses von $Na_2B_4O_7$ enthielt der Nd. von TÜNNERMANN 48.31 %. LAURENT gibt für den Nd., welchen er beim Vermischen von $Ba(NO_3)_2$ mit ammoniakalischem $Na_2B_4O_7$ erhielt. die Zus. $BaO,2B_2O_3,5H_2O$ an.

h) $BaO,4B_2O_3,12H_2O$. — Versetzt man eine bei 50° gesättigte Lsg. von H_3BO_3 mit einer bei 80° gesättigtem wss. $Ba(OH)_2$, so bringt jeder Tropfen einen Nd. hervor, der sich beim Umrühren wieder auflöst. Setzt man den Zusatz nur so lange fort, daß noch ein Ueberschuß von H_3BO_3 in der Lsg. bleibt, so erhält man beim Erkalten kleine, durchsichtige Oktaeder, die durch Flächen modifiziert sind. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 253; auch *Compt. rend.* **96**, (1883) 706).

i) *Verschiedenes.* — Durch Doppelzersetzung erhielt LAURENT (*Compt. chim.* **1850**, 33; *Ann.* **76**, 263; *J. B.* **1850**, 256, mit Analysen) folgende Ndd., welche jedenfalls keine Verbb., sondern Gemische darstellen: $3BaO,8B_2O_3,41H_2O$; kristallinischer Nd., durch Zusatz von $Ba(NO_3)_2$ zu einer überschüssigen Lsg. von $Na_2O,4B_2O_3$. — $3BaO,4B_2O_3,21H_2O$; aus $BaCl_2$ und $NaBO_2$. LAURENT. — Tropft man eine wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ in eine solche von viel überschüssiger H_3BO_3, so erhält man einen Nd., welcher 31.4 bis 34 % BaO und 21.15 bis 25.30 % H_2O enthält; derselbe ist jedenfalls ein Gemenge; eine Verb. $BaO,3B_2O_3,6H_2O$ würde 32.5 % BaO und 22.93 % H_2O enthalten. ATTERBERG. — Schmilzt man B_2O_3 mit $BaSO_4$ im Essenfeuer, so entweicht etwas SO_3, jedoch niemals die dem B_2O_3 äquivalente Menge; man erhält zwei Schichten, deren obere B_2O_3 und etwas $BaSO_4$, deren untere nur $BaSO_4$ enthält. Auch beim Schmelzen von $BaCl_2$ mit B_2O_3 entstehen zwei Schichten, jedoch ohne daß Zers. eintritt. TATE (*Chem. Soc. Quart. J.* **12**, 160; *J. B.* **1859**, 71). — In einer wss. Lsg. von H_3BO_3 löst sich $BaCO_3$ nicht auf. TISSIER (*Compt. rend.* **39**, (1854) 192).

C. ***Baryumperborat.*** — Lösliche Perborate geben mit Ba-Salzen einen weißen, swl. Nd. von je nach den Versuchsbedingungen wechselnder Zusammensetzung. BRUHAT u. DUBOIS (*Compt. rend.* **140**, 506; *C.-B.* **1905**, I, 853). — a) $BaB_2O_5,3H_2O$. — Man übergießt $BaO_2,10H_2O$ mit einer Lsg. von H_3BO_3. Der entstehende, amorphe Körper wird gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. — Weiß, unlöslich. Verliert bei 100° 6.3, d. h. ein Mol. H_2O. Entwickelt beim Behandeln mit Säuren Sauerstoff; mit konz. HCl bei 40° bis 50° Cl; HFl verwandelt in $BaFl_2$. Zieht an der Luft schnell W. an, ohne zu zerfließen; wird durch W. nicht zersetzt. ÉTARD (*Compt. rend.* **91**, (1880) 932).

b) $Ba(BO_3)_2,7H_2O$. — Man setzt die Lsg. von $NaBO_3$ (vgl. Bd. II, 1, S. 422) bei 0° mit der gleichfalls gekühlten Lsg. von $BaCl_2$ um. Schwerlösliche weiße Flocken. Zersetzt sich bei gewöhnlicher Temp. langsam unter Entwicklung von Sauerstoff. Verd. H_2SO_4 entwickelt H_2O_2, verd. HCl entwickelt Chlor. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Ber.* **31**, (1898) 954).

	Berechnet.	MELIKOFF u. PISSARJEWSKY. Gefunden.
Ba	35.9	35.55
H_2O_2	17.85	18.03

D. ***Baryumborofluorid.*** $BaFl_2,2BFl_3,2H_2O$. — Man fügt $BaCO_3$ in kleinen Anteilen zu einer wss. Lsg. von $HBFl_4$, bis es sich nicht mehr löst; bei Anwendung eines Ueberschusses von $BaCO_3$ würde sich $BaFl_2$ ausscheiden. Beim Einengen kristallisiert zuerst ein etwaiger Ueberschuß von H_3BO_3; ist die Lsg. sirupdick geworden, so kristallisiert $BaFl_2,2BFl_3,2H_2O$. — Lange,

rechtwinklig vierseitige Säulen und Nadeln, oft mit treppenartigen Vertiefungen. Schmeckt anderen Ba-Verbb. ähnlich, nicht sauer; rötet jedoch Lackmuspapier. Verliert bei 40° unter oberflächlicher Verwitterung H_2O, entwickelt beim Glühen zuerst $HBFl_4$, dann BFl_3 und hinterläßt $BaFl_2$. A. zersetzt unter B. eines sauren Salzes, welches sich löst und eines basischen, welches in Form eines Pulvers zurückbleibt. Ll. in W., zerfließt an feuchter Luft. BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 18). BERZELIUS fand 39.51 % BFl_3, 10.42 % H_2O; KRAUT ber. für obige Formel 38.46 % BFl_3, 10.49 % H_2O.

E. *Baryumchloroborat.* $3BaO,5B_2O_3,BaCl_2$. — Analog der entsprechenden Sr-Verb. (vgl. diese). OUVRARD (*Compt. rend.* **142**, (1906) 283).

F. *Baryumbromoborat.* $3BaO,5B_2O_3,BaBr_2$. Analog der entsprechenden Sr-Verbindung. OUVRARD.

Baryum und Kohlenstoff.

Uebersicht: A. *Baryumcarbid*, BaC_2, S. 100. — B. *Baryumcarbonyl*, $Ba(CO)_2$, S. 101. — C. *Baryumkarbonat*, a) Basisches, $BaO,BaCO_3$, S. 101. — b) Normales, $2BaCO_3$. α) Kristalloides, S. 101. — β) Kolloides, wasserhaltiges, S. 105. — c) Zweidrittelgesättigtes? S. 106. — d) Halbgesättigtes, $BaH_2(CO_3)_2$, S. 106. — D. *Barymperkarbonat*, $BaCO_4$, S. 107. — E. *Baryumacetat.* a) Normales, S. 107. — b) Saures, S. 108. — F. *Baryumoxalat.* a) Normales, BaC_2O_4. α) Kristalloides, S. 109. — β) Gelatinöses, S. 110. — b) Saures, $BaH_2(C_2O_4)_2.2H_2O$, S. 111. — G. *Baryumtartrat*, $BaH_4C_4O_6$. a) d-Tartrat, S. 111. — b) Traubensaures, S. 112. — c) Mesoweinsaures, S. 112. — H. *Baryumcyanid*, $Ba(CN)_2$, S. 113. — J. *Baryumcyanamid*, BaNNC, S. 114. — K. $Ba(NO)_2,Ba(C_2H_3O_2)_2,2C_2H_4O_2,3H_2O$, S. 114. — L. $Ba(NO_3)_2,Ba(CH_3CO_2)_2,8H_2O$, S. 114. — M. *Baryumsulfokarbonat*, $BaCS_3$, S. 114. — N. *Baryumkohlensesquisulfid*, BaC_2S_3, S. 115. — O. *Baryumrhodanid*, $Ba(CNS)_2,3H_2O$, S. 115. — P. *Baryumchlorid-Pyridinchlorhydrat*, $3BaCl_2,C_5H_5N,HCl,H_2O$, S. 115. — Q. *Baryumkarbonophosphat*, $(BaHPO_4)_2CO_2,BaH_2(CO_3)_2$, S. 115.

A. *Baryumcarbid.* BaC_2. *Darstellung.* — 1. Man erhitzt ein Gemisch von BaO oder $BaCO_3$ mit Kohle im elektrischen Ofen. BULLIER (*D. R.-P.* 77168 (1894); *J. B.* **1894**, 576). — Man erhitzt eine Mischung von 50 g BaO mit 30 g Zuckerkohle oder von 150 g $BaCO_3$ mit 25 g Zuckerkohle 15 bis 20 Minuten lang mittels eines Stromes von 70 Volt und 350 Amp. MOISSAN (*Compt. rend.* **118**, (1894) 683; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 1007; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 247). — Natürliches Baryummanganit (Psilomelan) wird bei hoher Temp. mit soviel Kohle behandelt, daß zunächst gerade das MnO_2 zu Metall reduziert wird, wobei man zweckmäßig ein Flußmittel zusetzt; darauf wird das Metall von der Schlacke getrennt und letztere bei noch höherer Temp. durch einen Ueberschuß von Kohle unter Beigabe eines Hilfsmetalles, wie Fe, auf BaC_2 verarbeitet. LIMB (*D. R.-P.* 130664 (1900); *C.-B.* **1902**, I, 1082; *D. R.-P.* 176615 (1905); *C.-B.* **1906**, II, 1669). — Ein zur Darst. von C_2H_2 geeignetes Carbid erhält man durch Erhitzen von 26 g $BaCO_3$, 10.5 g Mg-Pulver und 4 g frisch kalzinierter Retortenkohle in einem 700 ccm fassenden, eisernen Gefäß mit einem 30 cm langen und 2 cm weiten Ansatzrohr im Perrotofen. Die Rk. ist nach einigen Minuten beendigt. MAQUENNE (*Compt. rend.* **11**, 558; *Bull. soc. chim.* [3] 7, 773; *J. B.* **1892**, 984). — 2. Man erhitzt Ba-Amalgam in einer Atmosphäre von H mit Kohlepulver; die Rk. beginnt bei dunkler Rotglut und verläuft dann ziemlich energisch, zuweilen unter Umherschleudern der Masse. Auch in einer Atmosphäre von N oder durch Erhitzen von Ba_3N_2 mit C bildet sich Carbid, doch nur, bis ein gewisses Gleichgewicht erreicht ist. MAQUENNE (*Bull. soc. chim.* [3] 7, (1892) 370).

Eigenschaften. — Bildungswärme aus den gasförmigen Elementen im elektrischen Ofen: +76.95 Kal.; aus den festen Elementen, wenn C als Diamant: —7.25 Kal.; wenn C amorph: —0.65 Kal. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **120**, 682; *J. B.* **1895**, 967). — Nach MAQUENNE's Methode dargestellt amorph, von grauer Farbe, stets etwas C enthaltend. Nach MOISSAN's Methode schwarze, geschmolzene M., die sich leicht in Kristalllamellen zer-

spalten läßt. D. 3.75. Leichter schmelzbar als SrC_2 und CaC_2. Moissan. — Die Bildungstemp. des BaC_2 bei Anwendung von 7.7 g BaO und 1.8 g Zuckerkohle liegt unterhalb des Schmp. des Pt; hierbei tritt Schmelzung des BaC_2 noch nicht ein. Kahn (*Compt. rend.* **144**, 913; *C.-B.* **1907**, II, 18). Nicht flüchtig; zersetzt sich bei der Temp. des elektrischen Ofens, und zwar ist die Dissoziationstemp. niedriger als die Verflüchtigungstemp. des Kohlenstoffs. Gin u. Leleux (*Compt. rend.* **126**, 749; *C.-B.* **1898**, I, 879). W. zersetzt unter Entwicklung von C_2H_2, Maquenne, Moissan; verd. sowie konz. Säuren reagieren wie mit CaC_2. Die Rk. mit gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren verläuft bei genügend hoher Temp. unter Erglühen. Mit Cl erfolgt Rk. bei 140°, mit Br bei 130°, mit J bei 122°, O reagiert gleichfalls sehr energisch, jedoch bei bedeutend höherer Temp. S reagiert wenig über seinem Schmp. unter Glüherscheinung. Se liefert bei gleicher Rk. BaSe und CSe_2. — N ist bei 1200° wirkungslos. P gibt bei dunkler Rotglut unter heller Glüherscheinung Ba_3P_2. As_2O_3 reagiert gleichfalls, jedoch minder energisch. Si und B sind bei 1000° wirkungslos. Moissan. Geschmolzenes BaC_2 löst Kohlenstoff auf; erhitzt man mit einem Strom von 550 bis 600 Amp. und 90 Volt, so lösen sich in

6	7	8	9	10 Minuten
1.25 bis 1.50	2.55	2.77	3.30 bis 3.90	4.20 bis 4.30 % C.

Kahn (*Compt. rend.* **144**, 107; *C.-B.* **1907**, I, 932).

		Moissan.	
Ba	85.00	85.30	85.10
C	15.00	15.10	14.87
BaC_2	100.00	100.40	99.97

B. *Baryumcarbonyl.* $Ba(CO)_2$. — Man leitet CO in die Lsg. von Ba in flüssigem NH_3 bei —50°. Es tritt schnell Entfärbung ein unter Ausscheidung eines braunen, gelatinösen Nd. von $Ba(CO)_2$. — Bildet nach dem Verdunsten des NH_3 ein braunes Pulver. — Verändert sich unter Wärmeentwicklung, sobald man es an die Luft bringt, desgl. bei Zugabe von etwas Wasser. Es löst sich in W. vollständig mit brauner Farbe. Beim Erhitzen im Vakuum bräunt es sich bei 100° und zersetzt sich bei 250° unter Erglühen, wobei sich die M. ohne Gasentw. oder Explosion aufbläht. Der Rückstand besteht aus BaO, $BaCO_3$ und fein verteilter Kohle. Das an der Luft zersetzte Prod. zerfällt, jedoch erst in höherer Temp., in gleicher Weise: $2Ba(CO)_2 = BaO + BaCO_3 + 3C$. Guntz u. Mentrel (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 586).

		Guntz u. Mentrel.
Ba	71.05	72.1
CO	28.95	27.9
$Ba(CO)_2$	100.00	100.0

C. *Baryumkarbonat.* a) *Basisches.* $BaO,BaCO_3$. — Scheint bei der Zers. des $BaCO_3$ durch Hitze zu entstehen; $BaCO_3$ schmilzt nämlich bei 1350° noch nicht, während bereits bei niedrigerer Temp. durch Erhitzen von $BaCO_3$, auch in einer Atmosphäre von CO_2, ein gleichmäßig geschmolzener Körper entsteht, der allerdings auch ein eutektisches Gemisch sein könnte. Die Druckkurve des CO_2 ergibt durch Extrapolation einen Druck von 750 mm bei 1454°, also bei einer anderen Temp. als $BaCO_3$ (vgl. S. 104). Die B. des basischen Salzes erfolgt unter Wärmeabsorption. Finkelstein (*Ber.* **39**, (1906) 1585).

b) *Normales.* $BaCO_3$. α) *Kristalloides.* I. *Bildung und Darstellung.* — Vgl. besonders auch S. 5. — Bildet sich aus BaO oder $Ba(OH)_2$ schnell an CO_2-haltiger Luft. Trockenes BaO absorbiert bei gewöhnlicher Temp. völlig trockenes CO_2 nicht, unterhalb Rotglut findet jedoch Absorption statt, ohne daß die ganze, zur B. von $BaCO_3$ notwendige Menge CO_2 aufgenommen wird. H. Rose (*Pogg.* **86**, 293; *J. B.* **1852**, 360). Weder BaO, noch $Ba(OH)_2$, noch $Ba(OH)_2,H_2O$ absorbieren trockenes CO_2; über das Verhalten der höheren Hydrate des

$Ba(OH)_2$ vgl. bei $SrCO_3$. SCHEIBLER (*Ber.* **19**, (1886) 1973). Erhitzt man BaO in CO_2 auf 550°, so erglüht es mit besonderer Heftigkeit, wobei die Temp. bis 1200° steigt. RAOULT (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1110). — 1. Man fällt wss. $Ba(OH)_2$ mit CO_2 oder setzt lösliche Ba-Verbb., auch BaS, mit Ammoniumkarbonat oder Alkalikarbonaten um. Ueber das Gleichgewicht zwischen $BaCl_2$ und Na_2CO_3: MORRIS (*Ann.* **213**, 253; *J. B.* **1882**, 5); daselbst auch über das Gleichgewicht zwischen $BaCl_2$, Na_2CO_3 und Na_2SO_4. — Das durch Alkalikarbonat gefällte $BaCO_3$ schließt immer Alkali ein. Glüht man dasselbe schwach bis zum Zusammensintern der M., so läßt sich das Alkali mit W. völlig ausziehen. HEYER (*D. R.-P.* 37597 (1886); *Ber.* **19**, (1886) 887 (Ref.)). Die Fällung mit K_2CO_3 ist schneller und vollständiger als die mit der äquivalenten Menge Na_2CO_3; noch weniger gut fällt Li_2CO_3. Sie ist bei Anwendung äquimolekularer Mengen niemals quantitativ, sondern erst bei Anwendung des Doppelten, der ber. Menge, dann bereits im ersten Moment. Sie gelingt schneller als die des $SrCO_3$, noch schneller als die des $CaCO_3$. BEWAD (*J. russ. phys. Ges.* **1885**, (1) 89; *Ber.* **18**, (1885) Ref. 208). — Fügt man eine Lsg. von $KHCO_3$ in 20 T. H_2O zu der äquivalenten Menge $BaCl_2$-Lsg., so löst sich der Nd., bis $^4/_5$ des $KHCO_3$ verbraucht sind. Jedoch besteht der durch Zusatz des letzten Fünftels sich ausscheidende Nd., ebenso wie der bei längerem Stehen des Filtrates ausfallende, sowie der sich unter Anwendung des doppelten der theoretischen Menge von $KHCO_3$ sich bildende aus $BaCO_3$ und besitzt diese Zus. auch in feuchtem Zustande vor dem Auswaschen. H. ROSE; gegen BOUSSINGAULT, vgl. unten. Aehnlich wie $KHCO_3$ verhält sich eine Lsg. von Ammoniumkarbonat in einem großen Ueberschuß von NH_3. VOGEL (*Ann. Chim.* **89**, (1814) 131; *Schw.* **33**, (1821) 204). — In einer konz. Lsg. von K_2CO_3 gibt $Ba(OH)_2$ kein $BaCO_3$, die Umsetzung tritt erst beim Verdünnen ein. KARSTEN (*Philos. der Chem. Berlin* **1843**, 173), vgl. $BaH_2(CO_3)_2$. — 2. Leitet man in eine wss. Lsg. von BaS einen Strom von CO_2, so findet Absorption unter B. von $Ba(SH)_2$ statt; erst wenn die Rk.: $2BaS + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + Ba(SH)_2$ vollendet ist, entweicht bei weiterem Einleiten H_2S nach: $Ba(SH)_2 + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + 2H_2S$. RIVIÈRE (*Bull. soc. Mulhouse* **36**, (1866) 438). Die zweite Rk. vollzieht sich sehr langsam und unter Entfärbung der beim ersten Einleiten von CO_2 tief gelb gewordenen Fl.; das so erhaltene $BaCO_3$ ist stets schwefelhaltig, wie sich mittels Zusatz einer S. und eines Pb-Salzes durch die eintretende Schwärzung zeigen läßt. Glüht man das Prod. und löst es dann in Säuren, so hinterbleiben 4.4 % $BaSO_4$. SCHEURER-KESTNER (*Bull. soc. Mulhouse* **36**, (1866) 448). Die Fällung läßt sich jedoch schwefelfrei erhalten, wenn man das BaS mit der äquivalenten Menge $CaCl_2$ versetzt, zum Sd. erhitzt und dann CO_2 einleitet. WACKENRODER (*D. R.-P.* 28062 (1883); *J. B.* **1884**, 1737). — 3. Man glüht ein Gemenge von $BaCl_2$ und NaCl mit Na_2CO_3. BRUNNER (*Dingl.* **150**, 375; *J. B.* **1858**, 124). — 4. Man zersetzt die wss. Lsg. von $BaCl_2$ mit $MgCO_3$ unter Einleiten von CO_2. DAUDENART u. VERBERT (*Ber.* **8**, (1875) 169). — Ueber Umsetzung von $BaSO_4$ mit Alkalikarbonaten vgl. $BaSO_4$, S. 42f. Ueber reciproke Umsetzung zwischen Alkalikarbonat und BaC_2O_4: LUNGE (*Ber.* **10**, 1275, 1603; *J. B.* **1877**, 670); auch SMITH (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 245; *Chem. N.* **35**, 272; **36**, 30; *Ber.* **10**, 1275, 1603; *J. B.* **1877**, 29); PETTENKOFER (*Ann. Suppl.* **2**, (1863) 23).

II. *Physikalische Eigenschaften.* — *Thermochemisches:* Umsetzungswärme zwischen $BaCl_2$ und Na_2CO_3, beides in je 400 Mol. H_2O gelöst: 1.35 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 38). Bildungswärme: $(BaO,CO_2) = 55.58$ Kal.; $(BaO,CO_2,aq) = 21.82$. THOMSEN. $(Ba,O_2,CO) = 252.77$ Kal. $(BaO,CO_2) = 42.49$ Kal. THOMSEN (*Ber.* **12**, 2031; *J. B.* **1879**, 118). BaO (fest) + CO_2 (fest) = $BaCO_3$ (fest) + 50.0 Kal.; desgl. wenn CO_2 gasförm.: 56.0 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes* **1877**, 395; Ref. *Wied. Ann.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 128). ($Ba(OH)_2$ verd., H_2CO_3 verd.) = 22.2 Kal. BERTHELOT. Die Bildungswärme aus BaO und CO_2 beträgt zwischen 915° und 1300° $6.32 \cdot 10^4$ cal.; FINKELSTEIN; THOMSEN fand bei gewöhnlicher Temp. den Wert $6.22 \cdot 10^4$ cal.; die spez. Wärme des $BaCO_3$ muß sich demnach in gleicher Weise verändern, wie diejenige des CO_2. FINKELSTEIN.

Zartes, weißes Pulver; ist selbst bei 0° gefällt, sofort kristallinisch. KNÖFLER (*Wied. Ann.* **38**, 136; *J. B.* **1889**, 151). Der Nd. von $BaCO_3$, welcher sich bei längerem Stehen einer Mischung von $BaCl_2$ und $KHCO_3$

ausscheidet, bildet deutliche, prismatische Kristalle, H. Rose, der durch Ammoniumkarbonat gefällte zeigt die Form des Arragonits. G. Rose (*Pogg.* **42**, (1837) 360). Hängt man in ein Gemisch von wss. $Ba(OH)_2$ und KOH einen Beutel mit Kristallen von $Ba(OH)_2,8H_2O$ und läßt die Luft darauf einwirken, so erhält man Kristalle von $BaCO_3$. Zoëga (*Kastn. Arch.* **2**, (1824) 17). Gefälltes $BaCO_3$ verwandelt sich beim Erhitzen im Rohr mit W. und NH_4NO_3 auf 150° bis 180° in Witheritkristalle; bei Zusatz von Harnstoff vollzieht sich die Umwandlung schon bei 140°. Bourgeois (*Compt. rend.* **103**, 1088; *J. B.* **1886**, 2248). — Der Witherit kristallisiert rhombisch, isomorph mit Arragonit. Unvollkommen spaltbar nach p. Ebene der opt. Axen b, c erste Mittellinie. Dana (*Syst.* **1892**, 284). Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.6032 : 1 : 0.7302, Des Cloizeaux. Wichtigste Formen: o{111}. q{021}, welche zusammen eine pseudohexagonale Pyramide bilden, p{110}, b{010}. Sehr häufig Durchwachsungsdrillinge nach p. (100) : (110) = *31°6′; (001) : (101) = 50°26½′; (001) : (011) = 36°8¼; (021) : (0$\bar{2}$1) = 111°12′; (010) : (021) = *34°24. — D. 4.30, Kopp; 4.565, Filhol; des gefällten 4.22 bis 4.37, Schröder; des Witherits 4.301, Mohr, 4.302, Karsten. — Geschmacklos, giftig. Bläut in feingepulvertem Zustande nach dem Befeuchten Lackmuspapier und grünt Veilchenfarbe, Pleischl, Blum (*Z. anal. Chem.* **44**, 12; *C.-B.* **1905**, I, 629). Nach Schwarzenberg (*Beiträge zur Kenntnis der Kobaltverbb., Zürich* **1855**, 31; *J. B.* **1855**, 341) ist die Rk. gegen Lackmus nur alkalisch, wenn letzteres Alkalisulfat enthält. Witherit reagiert gegen Curcuma schwach alkal. Kenngott (*J. prakt. Chem.* **101**, (1867) 5). — Leuchtet im Kathodenlicht sehr stark. Jackson (*J. Chem. Soc.* **65**, 734; *J. B.* **1894**, 186). Fluoresziert weder in Röntgen- noch in Becquerelstrahlen. Bary (*Compt. rend.* **130**, 776; *J. B.* **1900**, I, 894).

Beim Erhitzen in CO_2 erfolgt bei 811° eine Umwandlung, welche sich durch längere Temperaturkonstanz bemerklich macht; bei der Abkühlung erfolgt wieder Rückverwandlung, welche jedoch durch schnelle Abkühlung bis auf 761° verzögert werden kann; diese Erscheinungen können beliebig oft wiederholt werden. Boeke (*Z. anorg. Chem.* **50**, 244; *C.-B.* **1906**, II, 1162). — Schmilzt im Knallgasgebläse, Pfaff, verflüchtigt sich beim Erhitzen auf Kohle im Sauerstoffstrom mit gelblichem Lichte. Abich (*Pogg.* **23**, (1831) 314). Schmp. 795°, Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 300; *J. B.* **1887**, 205); schmilzt in CO_2 bei 1380° noch ni cht. Boeke. Ueber Verhalten beim Erhitzen und Schmelzen vgl. unter *Chemisches Verhalten.* — In geschmolzenem $NaNO_3$ lösen sich 0.916 % $BaCO_3$. Guthrie (*J. Chem. Soc.* **47**, 94; *J. B.* **1885**, 112). Gleiche Mol. $BaCl_2$ und $BaCO_3$ schmelzen in der Glühhitze zu einer dünnen Fl., welche zu einer weißen, durchscheinenden M. von schuppig kristallinischem Bruch erstarrt. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* **38**, (1828) 253); Döbereiner (*Pogg.* **15**, (1829) 240). Gleiche Mol. $BaCO_3$ und Na_2CO_3 schmelzen bei heller Rotglut zu einer durchsichtigen Fl., welche dünnflüssig wie W. ist und beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Berthier. 1 T. BaO bildet beim Glühen mit 2 T. Na_2CO_3 eine hellgrüne (?), halb verglaste, schlecht vereinigte Masse, Guyton-Morveau, welche vor dem Lötrohr auf Kohle geschmolzen in die Kohle einzieht. Berzelius. — Gemische von $BaCO_3$ und NaCl schmelzen leichter als die Komponenten; solche von 1 T. NaCl auf 5 T. $BaCO_3$ schmelzen bei lebhafter Rotglut, solche mit größerem Gehalt an NaCl sind leichtflüssiger, nach dem Erstarren blättrig und im Gegensatz zu den ersteren etwas durchscheinend. Karsten (*Salinenkunde, Berlin* **1847**, 2, 51). Gemische von 1 Mol. $BaCO_3$ und 2 Mol. NaCl schmelzen schnell zu einer durchsichtigen Fl., welche zu einer weißen, durchscheinenden M. von schuppig unebenem Bruch erstarrt. Berthier.

III. *Chemisches Verhalten.* — $BaCO_3$ verliert bei anderthalbstündigem Erhitzen im heftigsten Gebläsefeuer sämtliches CO_2. Abich. Bei Ggw. von $CaCO_3$ tritt dieser Verlust leichter ein als bei Abwesenheit desselben. Engelbach (*Ann.* **123**, 255; *J. B.* **1862**, 588). Bei starker Rotglut verliert es noch kein CO_2, auch nicht beim Ueberleiten von Luft oder Wasserstoff, H. Rose, wohl aber in einem Strome von feuchter Luft oder direkt in W.-Dampf; hierbei entsteht $Ba(OH)_2$. Priestley (1788); Gay-Lussac u. Thénard (*Recherch.* **2**, 180); H. Rose (*Pogg.* **86**, 105; *J. B.* **1852**, 309). Soll nach Dittmar (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, 730; *J. B.* **1888**,

549) beim Erhitzen in einem Strom von H vor dem Gebläse zwar sämtliches CO_2 verlieren, in N aber unverändert bleiben. — Erhitzt man $BaCO_3$ in einem mit Holzkohle geheizten Ofen unter Ueberleiten eines trockenen indifferenten Gases, so verliert es CO_2, dessen Druck unter diesen Versuchsbedingungen wenigstens 22 mm beträgt. ISAMBERT (*Compt. rend.* **86**, 332; *J. B.* 1878, 124). Bei einstündigem Erhitzen in einem Porzellantiegel, welcher innen mit einer 1 cm dicken Graphitschicht bekleidet war, wurde $BaCO_3$ bei 1450° völlig in BaO übergeführt, wobei es schon vor der Umwandlung teilweise zu schmelzen scheint. HERZFELD u. STIEPEL (*Z. Ver. Rübenzucker-Ind.* **1898**, 830; *C.-B.* **1898**, II, 1197). — Die Dissoziationsdrucke des $BaCO_3$ bei 915 bis 1300° lassen sich durch die Formel $\frac{\log p_1}{\log p_2} = 1.43 \cdot 10^4 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1\,T_2}$ darstellen (p = Druck; T = absol. Temp.). Durch Extrapolation ergibt sich der Zersetzungsdruck von 750 mm für die Temp. 1352°. Die Zers. erfolgt wahrscheinlich in zwei Phasen: erstens, B. von $BaO,BaCO_3$ (vgl. S. 101), zweitens Zers. dieses basischen Karbonats. FINKELSTEIN (*Ber.* **39**, (1906) 1585). In dem System Kohle, $BaCO_3$, CO, CO_2 liegt das Gleichgewicht für den Druck von CO_2 + CO unter einem Druck von 750 mm bei 1020°; übereinstimmend damit zersetzt man in der Technik das Gemisch von Kohle und $BaCO_3$ zwecks Darst. von BaO bei 1100°. FINKELSTEIN. — Erhitzt man $BaCO_3$ im Pt-Tiegel auf Weißglut, so verliert es anfangs viel CO_2, greift dann aber das Pt unter B. von schwarzem $BaPtO_3$ an. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **83**, 485; *J. B.* **1861**, 843). — Beim Kochen mit W. wird $BaCO_3$ auch nicht in geringer Menge zersetzt. H. ROSE. Vgl. jedoch unten die Hydrolyse. — Beim Erhitzen mit H_2O und S verhält es sich wie $SrCO_3$, vgl. dieses. GEITNER. — Ueber die Umsetzung von in W. suspendiertem $BaCO_3$ mit H_2S in ihrer Abhängigkeit von der Zeit und der Menge des Wassers: NAUDIN u. MONTHOLON (*Z. anal. Chem.* **16**, 113; *J. B.* **1877**, 1054). Setzt sich, mit der zehnfachen Menge W. vermischt, beim Behandeln mit H_2S unter B. von etwa 15 % BaS um, bei Ggw. der 50-fachen Menge W. schon zu etwa 50 %, und bei Ggw. der 100-fachen Menge W. kann die Umsetzung durch 30-stündige Einw. des H_2S quantitativ gestaltet werden. NAUDIN u. MONTHOLON (*Compt. rend.* **83**, 58; *Bull. soc. chim.* [2] **26**, 71; *J. B.* **1876**, 217). — Wird durch Erhitzen im S_2Cl_2-Cl-Strome in $BaCl_2$ übergeführt. MATIGNON u. BOURION (*Compt. rend.* **138**, 760; *C.-B.* **1904**, I, 1192). In W. suspendiertes $BaCO_3$ löst sich beim Einleiten von Cl; die Lsg. liefert beim Verdunsten ein Gemenge von $BaCl_2$ und $BaClO_3$. BOLLEY (*Schweiz. polyt. Z.* **4**, 82; *J. B.* **1859**, 97). — Durch Glühen mit amorphem P wird $BaCO_3$ nur in beschränktem Maße unter Abscheidung von Kohle zersetzt. DRAGENDORFF (*C.-B.* **1861**, 865; *J. B.* **1861**, 110). — Ueber Zers. durch Kohle vgl. S. 3 u. 33. — Ueber die Lösungsgeschwindigkeit von $BaCO_3$ in HCl oder HNO_3 von bestimmter Konzentration vgl. PAWLEWSKI (*Ber.* **13**, 334; *J. B.* **1880**, 11). Bei Ggw. von absol. A., Methylalkohol oder Aceton wirken HCl sowie HNO_3 schnell auf $BaCO_3$ ein, H_2SO_4, Essigsäure und andere organische Säuren jedoch äußerst langsam, wenn auch merklich. Die Rk. mit diesen letzteren nimmt regelmäßig mit der Zeit ab, ist aber keine begrenzte; Temp.-Erhöhung ist ohne wesentliche Einw. auf dieselbe, dagegen wirkt Zusatz von W. stark befördernd. VALLÉE (*Compt. rend.* **132**, 677; *C.-B.* **1901**, I, 875). — Beim Kochen mit einer Lsg. von NH_4Cl findet Zers. statt nach: $BaCO_3 + 2NH_4Cl = BaCl_2 + 2NH_3 + H_2O + CO_2$. CANTONI u. GOGUÉLIA (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, 282; *C.-B.* **1904**, I, 1128). Daselbst auch über die Schnelligkeit der Rk. bei verschiedenen Konzentrationen und Tempp. Aeltere Literatur hierüber vgl. unter IV), *wss. Lsg.* Zur Zers. durch 1 Mol. NH_4Cl sind bei Siedetemp. 3/4 Stunden nötig, während 1/5 Mol. dieselbe Arbeit in 75 Stunden vollbringt. Der Einfluß der Konzentration ist natürlich zu berücksichtigen. Auch bei gewöhnlicher Temp. wurden Versuche angestellt, ebenso wurde das NH_4Cl durch NaCl und KCl ersetzt. CANTONI u. GOGUÉLIA (*Bull. soc. chim.* [3] **33**, 13; *C.-B.* **1905**, I, 425). Ueber die Einw. von NH_4Br auf $BaCO_3$ in sd. W., sowie über diejenige von KBr und NaBr auf $BaCO_3$ in Abhängigkeit von Konzentration, Zeit und Temp.: TAPONIER (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, 280; *C.-B.* **1906**, II, 299). — Ueber die Einw. von Mg auf $BaCO_3$ vgl. chemisches Verhalten des Mg. — Die klare Schmelze, welche $BaCO_3$

mit dem vierfachen seines Gew. an $BaCl_2$ gibt, wird beim Erhitzen in einem Strome von N nach Zugabe von Na unter Abscheidung von C reduziert. Auch elektrolytisch gelingt diese Reduktion bei einer Temp. von 550° bis 600°. HABER u. TOLLOCZKO (*Z. anorg. Chem.* **41**, 407; *C.-B.* **1904**, II, 1364). Vgl. S. 7.

Aus den Lsgg. vieler Metallsalze scheidet frischgefälltes, feuchtes $BaCO_3$ die Hydroxyde bzw. Karbonate ab, und zwar entweder nur bei Siedehitze oder bereits in der Kälte. In dieser Weise werden zersetzt: in der Kälte die Sauerstoffsalze des CdO, CuO, SnO, HgO, PdO, ROSE (*Pogg.* **83**, (1851) 133); ferner $CuCl_2$, BAUCK (*Salzsoolen von Colberg, Göttingen* **1860**, 52; *J. B.* **1860**, 654), nicht aber $HgCl_2$ und $PdCl_2$; ferner unvollständig die Salze des Al_2O_3 und ZrO_2; vollständig diejenigen des Mn_2O_3, Co_2O_3 (bei letzterem nur das Acetat), des Fe_2O_3, Bi_2O_3, U_2O_3, Rh_2O_3, IrO_2 (die Cl-Verbb. der letzteren beiden nur beim Kochen). Sb_2O_3 und As_2O_3 werden als Ba-Salze gefällt. Nicht gefällt werden in der Kälte: SrO, CaO, MgO, Y_2O_3 und Ag_2O. H. ROSE. Auch FeO- und MnO-Verb. werden nach ROSE nicht gefällt, nach BAUCK werden sie zum großen Teil gefällt, doch verhindert überschüssiges CO_2 die Fällung. Vgl. auch bei $CaCO_3$. Nach KARSTEN (*Salinenkunde* 2, 274, 286) zersetzt das $BaCO_3$ das $CaCl_2$ und $MgCl_2$ sehr langsam. — Ueber Zers. durch Sulfate vgl. bei $BaSO_4$; Zers. durch Oxalate vgl. unter *Darstellung*.

IV. *Wässrige Lösung.* — $BaCO_3$ löst sich in 400000 T. H_2O, BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, (1832) 290); in 14137 T. W. von 16° bis 20°, FRESENIUS (*Ann.* **59**, (1846) 117); in 15421 T. sd. H_2O, FRESENIUS; in 12027 T. H_2O, KREMERS (*Pogg.* **85**, (1852) 247). — Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. bei 18°: k = 24; hieraus berechnet sich ein Gehalt von 24 mg im Liter; Temperaturkoeffizient um 18° herum: 0.013. KOHLRAUSCH u. ROSE (*Wied. Ann.* **50**, 127; *J. B.* **1893**, 102); vgl. auch HOLLEMANN (*Z. physik. Chem.* **12**, 125; *J. B.* **1893**, 100). Leitfähigkeit eines ccm-Würfels der gesättigten Lsg. bei 18° in reziproken Ohm: $\lambda \cdot 10^6 = 25.5$. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44**, 197; *C.-B.* **1903**, II, 275). Bei Berechnung der Löslichkeit aus der Leitfähigkeit sollte auf die Hydrolyse Rücksicht genommen werden. GARDNER u. GERASSIMOW (*Z. physik. Chem.* **48**, (1903) 359). Die relative Löslichkeit von $CaCO_3$ zu $BaCO_3$ bei Zimmertemperatur entspricht dem Wert $\sqrt[3]{\frac{Ca}{Ba}} = 1.20$. Die von KOHLRAUSCH u. ROSE gefundenen Zahlen würden das Verhältnis 1.08 ergeben. FOOTE u. MENGE (*Am. Chem. J.* **35**, 432; *C.-B.* **1906**, I, 1817). — Die hydrolytische Dissoziation der gesättigten wss. Lsg. bei 16°, welche nach SCHLÖSING 0.000094 g-Mol. im Liter enthält, beträgt ca. 78 bis 82 %. BODLÄNDER (*Z. physik. Chem.* **35**, 23; *C.-B.* **1900**, II, 934). — In einer wss. Lsg. von NaCl löst sich $BaCO_3$ nicht reichlicher als in H_2O. KARSTEN (*Salinenkunde* 2, 274). In wss. NH_4Cl, NH_4NO_3 und Ammoniumsuccinat löst sich $BaCO_3$ bereits in der Kälte. VOGEL (*J. prakt. Chem.* **7**, (1836) 453), BRETT (*Phil. Mag. J.* **10**, (1831) 96), WITTSTEIN (*Repert.* **57**, (1837) 18), WACKENRODER (*Ann.* **41**, (1842) 315); bei anhaltendem Kochen genügen 2 Mol. NH_4Cl, um unter B. von CO_2 und NH_3 1 Mol. $BaCO_3$ zu lösen. D. SMITH (*Phil. Mag. J.* **9**, (1831) 540). DEMARCAY (*Ann.* **11**, (1834) 251). Weitere Literatur vgl. unter *Chem. Verhalten.* — $BaCO_3$ löst sich etwas in wss. K_2CO_3, WACKENRODER (*Ann.* **24**, (1837) 30); langsam in konz. wss. Na_2SO_4, $MgSO_4$, $ZnSO_4$ (vgl. auch $BaH_2(CO_3)_2$), $Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$, nicht aber in wss. $ZnCl_2$. KARSTEN (*Philos. der Chem.* **1843**, 190).

Die alten, meist schlecht stimmenden Analysen von SCHAFFGOTSCH, KLAPROTH, BUCHHOLZ u. FOURCROY und anderen (vgl. 5. Aufl. II, 130) besitzen wenig Interesse mehr. — In technischem $BaCO_3$ fand sich außer Fe auch Zn; WEGSCHEIDER (*Z. anal. Chem.* **29**, (1890) 20), sowie auch Mn (daselbst, Fußnote).

β) *Kolloidales und Gelatinöses* (*Wasserhaltiges*). — Beim Einleiten von CO_2 in eine Lsg. von $Ba(OH)_2$ in Methylalkohol tritt keine Abscheidung

von $BaCO_3$ ein; Häutchen, die sich an der Oberfläche der Fl. bilden, lösen sich beim Umschütteln wieder auf; plötzlich jedoch erstarrt die ganze Fl. unter Erwärmung zu einer Gallerte, welche sich absaugen und unverändert mit Methylalkohol auswaschen läßt. Unterläßt man das Absaugen und leitet weiter CO_2 in die Gallerte ein, so verwandelt sie sich in ein weißes, gut absaugbares und auswaschbares Pulver, das zum Unterschied von gewöhnlichem $BaCO_3$ nach mehrtägigem Trocknen über P_2O_5 und Paraffin noch 1 Mol. H_2O enthält. Dasselbe löst sich viel reichlicher als $BaH_2(CO_3)_2$ in W., die Lsg. trübt sich allmählich. — Gelatinöses wie pulvriges kolloidales $BaCO_3$ lösen sich bei längerem Stehen zu etwa 3 % in Methylalkohol; diese Lsg. ist durchsichtig im durchfallenden, milchig im auffallenden Licht; sie ist auffallend viskös und gibt beim Verdunsten eine Gallerte von der Konsistenz sehr dicken Kollodiums. Bei noch stärkerem Verdunsten im Vakuum hinterbleibt das Karbonat in Form zelluloidähnlicher, sich rollender Blättchen von hoher Durchsichtigkeit. — Die erwähnte Lsg. gibt mit H_2SO_4 eine Fällung von kolloidalem $BaSO_4$ (vgl. S. 46), durch Verdünnen mit dem gleichen Vol. W. wird sie nicht getrübt, viel W. ruft die B. eines $Al(OH)_3$-ähnlichen Nd. hervor; Kochen mit wss. HCl beseitigt den Kolloidcharakter. NEUBERG u. NEIMANN (*Biochem. Z.* **1**, (1896) 169).

Pulvriger Nd.	Ber. für $BaCO_3,H_2O$	NEUBERG u. NEIMANN. Gefunden.
Ba	63.72	63.62
CO_2	20.43	20.78

c) *Zweidrittelgesättigtes?* — $BaCl_2$ bringt in der wss. Lsg. von Urao (Bd. II, 1, S. 446) einen Nd. hervor, ohne daß sich dabei CO_2 entwickelt. Dieser Nd. enthält 68.5 % BaO und 31.5 % CO_2; ber. für $2BaO.3CO_2$: 30.11 % CO_2. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* **29**, (1825) 288). Künstlich dargestelltes $NaHCO_3$ fällt aus der Lsg. von Ba-Salzen nur $BaCO_3$. H. ROSE (*Pogg.* **86**, 293; *J. B.* **1852**, 360); WAGNER (*Z. anal. Chem.* **6**, 167; *Wagners Jahresber.* **1867**, 210).

d) *Halbgesättigtes.* $BaH_2(CO_3)_2$. — In mit CO_2 gesättigtem W. löst sich $BaCO_3$ zu einer gegen Lackmus und Veilchenfarbe alkal. reagierenden Fl. auf. FOURCROY, PLEISCH. Vgl. auch bei $BaCO_3$, Darst., S. 102. Leitet man CO_2 in gesättigtes Barytwasser, so lösen sich von dem anfangs gefällten $BaCO_3$ bei weiterem Einleiten 8.7 % wieder auf. IRVING (*Chem. N.* **63**, 192; *J. B.* **1891**, 486). 100 T. CO_2-haltiges W. lösen 0.079 BINEAU, 0.17 LASSAIGNE, bei 4 bis 6 Atmosphären 0.725 g $BaCO_3$. WAGNER.

Bei einem CO_2-Druck von

Atmosphären:	0.000504	0.000808	0.00332	0.01387	0.0286	0.0499
lösen sich in 1 Liter H_2O von 16°:	118.6	144.6	233.1	387.3	503	615.6 mg $BaCO_3$

in Form von $BaH_2(CO_3)_2$, abzüglich 18.6 mg $BaCO_3$, welche sich auch in Abwesenheit von CO_2 zu lösen vermögen. Außerdem löst das W. noch freies CO_2, dem Absorptionskoeffizienten des CO_2 unter den gegebenen Verhältnissen entsprechend. SCHLÖSING (*Compt. rend.* **75**, (1872) 73). Ueber Löslichkeit von $BaCO_3$ unter verschiedenen CO_2-Drucken vgl. auch ENGEL (*Compt. rend.* **101**, 949; *J. B.* **1885**, 464). — Von allen Alkali- und Erdalkalikarbonaten wird $BaCO_3$ beim Behandeln mit CO_2 bei Ggw. von H_2O im geringsten Maße in saures Karbonat übergeführt. RAIKOW (*Chem. Ztg.* **28**, 1247; *C.-B.* **1905**, I, 332). — Die Konzentration der HCO_3-Ionen in W. von verschiedenen Gehalt an CO_2 ist bei 16° $= 0.0158 \sqrt[3]{CO_2}$, wobei HCO_3 in Grammionen im Liter und CO_2 in Atmosphären CO_2-Druck gemessen wird. BODLÄNDER (*Z. physik. Chem.* **35**, 23; *C.-B.* **1900**, II, 984). — Setzt man die Lsg. eines Ba-Salzes zu konz. Alkalikarbonat, so erhält man $BaH_2(CO_3)_2$. Bei Ggw. von viel W. tritt keine Fällung ein. BERTHOLLET (*N. Gehl.* **3**, (1807) 261). LONGCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* **23**, (1823) 191); vgl. auch unter $BaCO_3$, wss. Lsg. Vermischt man die Lsgg. unter Luftabschluß, nachdem man sie zuvor mit

CO_2 gesättigt hat, so tritt keine Fällung ein. SETSCHENOW (*Med. C.-B.* **1875**, 35; *C.-B.* **1875**, 97). Bei Ueberschuß von CO_2 kann auch in alkalisulfathaltigem W. Fällung unterbleiben. CARLES (*J. Pharm. Chim.* [6] **13**, 562; *C.-B.* **1901**, II, 229). — Die Lsg. setzt beim Verdunsten ein Gemenge von kristallinischem und amorphem, beim Kochen kristallinisches $BaCO_3$ ab. R. WAGNER (*Z. anal. Chem.* **6**, 167; *Wagners Jahresber.* **1867**, 209). Ein Strom indifferenten Gases fällt $BaCO_3$. GERNEZ (*Compt. rend.* **64**, 606; *J. B.* **1867**, 86). Nascierender H reduziert leicht zu Formiat. LIEBEN (*Monatsh.* **16**, 211; *J. B.* **1895**, 678).

Nach RAIKOW existieren zwei verschiedene Arten von saurem Karbonat, von welchem die eine durch Zusatz von $Ba(OH)_2$ bereits in der Kälte, die andere erst beim Erhitzen als $BaCO_3$ gefällt wird.

D. *Baryumperkarbonat.* $BaCO_4$. — Man leitet in mit W. aufgeschwämmtes BaO_2 unterhalb 30° so lange CO_2 ein, daß sich in einer abfiltrierten Probe noch gerade BaO nachweisen läßt, also auf 1 Mol. BaO_2 nicht völlig 1 Mol. CO_2 angewendet wurde. Man filtriert und wäscht mit W. aus. — Zersetzt sich in trockenem Zustande allmählich unter Uebergang in reines $BaCO_3$. MERCK (*D. R.-P.* 178019 (1905); *C.-B.* **1906**, II, 1743). Beim Zuleiten von CO_2 bei Ggw. von W. bildet sich $BaCO_3$ und H_2O_2. Auch beim Behandeln mit W. allein reagiert es nach: $BaCO_4 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2$, ebenso beim Behandeln mit H_2SO_4 nach: $BaCO_4 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2 + CO_2$. Da die hierbei entstehenden Ba-Salze unl. sind, so erhält man eine reine Lsg. von H_2O_2. MERCK (*D. R.-P.* 179771 (1905); *D. R.-P.* 179826 (1905); *C.-B.* **1907**, I, 1082, 1083).

E. *Baryumacetat.* a) *Normales.* $Ba(CH_3CO_2)_2$. *Wasserfrei, mit* 1 *und mit* 3 *Mol.* H_2O. — Durch Zers. von $BaCO_3$ oder BaS mit konz. Essigsäure. — Kristallisiert bei Sommertemperatur (oberhalb 10°) in platten, vierseitigen, zugeschärften Säulen mit 1 Mol. H_2O. BUCHHOLZ (*A. Tr.* **1**, 2, (1794) 77), MITSCHERLICH. — Bei 0° kristallisieren aus der Lsg. leicht Kristalle mit 3 Mol. H_2O, welche mit $Pb(CH_3CO_2)_2$ isomorph sind. MITSCHERLICH. Triklin; a : b : c = 0.9394 : 1 : 0.6522. α = 74°46'; β = 107°31'; γ = 109°40'. Beobachtete Formen a {100}, b {010}, n {$2\bar{1}0$}, m {$1\bar{1}0$}, p {$1\bar{2}0$}, c {001}, q {011}, o {$\bar{1}12$}. Dünnprismatisch nach der Vertikalachse. (100) : (001) = *76°28'; (001) : ($0\bar{1}0$) = *79°39'; (100) : (010) = *73°45'; ($2\bar{1}0$) : (100) = *27°7'; (011) : (010) = *63°58'; (011) : (100) = 67°31'; ($1\bar{1}0$) : ($0\bar{1}0$) = 55°58'; ($\bar{1}12$) : ($\bar{1}00$) = 88°14'; ($\bar{1}12$) : (001) = 24°15'; ($\bar{1}12$) : (011) = 30°5'. Vollkommen spaltbar nach a). SHADWELL (*Z. Kryst.* **5**, (1881) 312). — Das Trihydrat verwittert an der Luft unter Beibehaltung seiner Gestalt. GEHLEN. — Scheint bei 150° noch nicht den gesamten W.-Gehalt zu verlieren; bei 140° getrocknet bildet es ein schneeweißes, hartes Pulver. SCHRÖDER (*Ber.* **12**, 561, 1611; *J. B.* **1879**, 38). Monoklin. a : b : c = 1.9948 : 1 : 1.222; β = 100°45'. p {110}, n {130}, q {011}, r {$10\bar{1}$}, a {100}, c {001}. Prismatisch nach der Vertikalzone. (110) : ($1\bar{1}0$) = *125°56'; (110) : (001) = 79°35'; (130) : (100) = 33°7'; (100) : (001) = *79°15'; (100) : ($10\bar{1}$) = 66°33'; (011) : ($0\bar{1}1$) = 100°26'. RAMMELSBERG (*Handb.* 1882, II, 84). — D. des auf 105° bis 110° erhitzten: 2.316; des auf 130° bis 140° erhitzten: 2.440. SCHRÖDER (*Ber.* **12**, 561, 1611; *J. B.* **1879**, 38). D. des Monohydrats 2.19. BOEDEKER (*Bezieh. zwischen Dichte u. Zus., Leipzig* **1860**; *J. B.* **1860**, 17). D. des Salzes mit $3H_2O$: 2.021; nach dem Erhitzen auf 100°, wobei es 17.71 % (ber. 17.24 %) an Gewicht verlor 2.468. SCHRÖDER (*Ber.* **14**, (1881) 1608). — Schmeckt stechend, reagiert schwach alkal. — Zerfällt bei trockenem Erhitzen fast ausschließlich in Aceton und $BaCO_3$, CHENEVIX (*Ann. Chim.* **69**, (1809) 5); LIEBIG.

Bildungswärme: $(CH_3CO)_2O$ (gasförm.) + BaO (fest) = $Ba(CH_3CO_2)_2$ + 70.0 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes* **1877**, 395; *Wied. Ann.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 128). CH_3CO_2H (fest) + $^1/_2Ba(OH)_2$ (fest) = $^1/_2Ba(CH_3.CO_2)_2$ (fest) + H_2O (fest) + 30.4 Kal.; $(Ba(OH)_2$ verd. $2CH_3CO_2H$

verd.) = 26.8 Kal. BERTHELOT. — Löst sich in 1.2 T. k., in 1.1 T. sd. Wasser. BUCHHOLZ. Die Löslichkeit in W. bei verschiedenen Tempp. folgt der Formel: $58.473 + (t-0.8)\,0.65067-(T-0.8)^2\,0.005431$. v. KRASNICKI (*Monatsh.* 8, 595; *J. B.* 1887, 185). Die Löslichkeit zwischen 0° und 80° entspricht nicht einer einzigen, sondern drei verschiedenen Kurven. Die Kurve für das Monohydrat zeigt ein Minimum bei 30°, diejenige für das wasserfreie Salz ein solches bei 75°. Die Inversionstemp. zwischen Tri- und Monohydrat liegt bei 24.7°, diejenige zwischen Monohydrat und wasserfreiem Salz bei 41°. WALKER u. FYFFE (*J. Chem. Soc.* 83, 173; *C.-B.* **1903**, I, 376, 611).

Die Löslichkeit bei verschiedenen Tempp. ist nach WALKER u. FYFFE *die folgende*:

Temp.:	0.3	7.9	17.5	21.6	24.1	26.2	30.6	35.0
T. $Ba(C_2H_3O_2)_2$ in 100 T. W.:	58.8	61.6	69.2	72.8	78.1	76.4	75.1	75.8

Temp.:	39.6	40.5	41.5	44.5	51.8	63.0	73.0	84.0	99.2
T. $Ba(C_2H_3O_2)_2$ in 100 T. W.:	77.1	79.0	78.7	77.9	76.5	74.6	73.5	74.0	74.8

$D._4^{18}$ der $^1/_2$ n. Lsg.: 1.0843. MAC GREGORY (*Wied. Ann.* 51, (1894) 128). $D.^{17}$ verschiedener Lsgg.: FRANZ (*J. prakt. Chem.* [2] 5, (1872) 296).

Die Lsg. von 1 Mol. $(CH_3CO_2)_2Ba$ in	50	100	200 Mol. H_2O
zeigt bei 19.52° die spez. Wärme:	0.8166	0.8911	0.9396
und die mol. Wärme:	943	1831	3622.

MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* 55, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, 410; *J. B.* **1876**, 72). — Aequivalentleitfähigkeit $\frac{k}{m}$ bei 18° nach MAC GREGORY (*Wied. Ann.* **51**, (1894) 128) (m = $^1/_2$ Mol.):

m:	0.0001	0.0002	0.0006	0.001	0.002	0.006	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0
$\frac{k}{m}\cdot 10^6$:	770.7	770.2	758.9	750.1	737.3	703.5	682.8	587.8	539.1	395.1	311.7	211.0.

Temp.-Koeffizient der Leitfähigkeit zwischen 18° und 26°: $\frac{\Delta k}{k_{18}} = 0.022$. MAC GREGORY. Aequivalentleitfähigkeit λ bei 18° in reziproken Ohm nach KOHLRAUSCH u. HOLBORN (*Leitvermögen d. Elektrolyte, Leipzig* 1898):

c	1	0.5	0.3	0.2	0.1	0.05	0.03	0.02	0.01
λ	34.3	43.8	49.5	53.9	60.2	65.7	69.5	72.6	77.1

c	0.005	0.002	0.001	0.0005	0.0002
λ	80.4	83.3	85.0	86.1	87.1

Ueber Gefrierpunktserniedrigung der Lsgg.: CALAME (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 401). — Refraktionskoeffizient: KANONNIKOW (*J. prakt. Chem.* [2] 31, (1885) 32). — Ueber die Löslichkeit in absol. Alkohol: HABERLAND (*Z. anal. Chem.* 38, (1899) 221).

Analysen des entwässerten Salzes: RICHTER (*Neuere Gegenst.* 6, 5); BUCHHOLZ (*A. Tr.* 1, 2, (1794) 77); GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.*); — des Monohydrates: BUCHHOLZ; — des Trihydrates: MITSCHERLICH. Vgl. GMELIN (*Handb. der organ. Chem.* **1848**, Bd. I, S. 634).

b) *Saures.* α) $(CH_3CO_2)_2Ba,CH_3CO_2H,4H_2O$. — Kristallisiert aus Lsgg. von $(CH_3CO_2)_2Ba$ in CH_3CO_2H verschiedener Verdünnung. Auch durch Mischung gleicher Vol. der gesättigten Lsg. von $(CH_3CO_2)_2Ba$ in W. und in konz. Essigsäure; in letzterem Falle bleibt die Mischung lange überschmolzen und erstarrt dann plötzlich vollständig. — Seidenglänzende Nadeln. VILLIERS (*Compt. rend,* 85, (1877) 1235).

	Berechnet.	VILLIERS. Gefunden.
$(CH_3CO_2)_2Ba$	65.89	65.53
überschüss. CH_3CO_2H	15.50	15.85

β) $(CH_3CO_2)_2Ba,2CH_3CO_2H,2H_2O$ (?). — Löst man $(CH_3CO_2)_2Ba$ in Eisessig, so scheidet sich eine Verb. in seidenglänzenden Fäden und Warzen ab; getrocknet asbestähnlich. Wegen der großen Unbeständigkeit der Verb. ist die Formel nicht ganz feststehend. VILLIERS.

F. *Baryumoxalat.* a) *Normales.* BaC_2O_4. α) *Kristalloides.* — Fällt beim Vermischen von $H_2C_2O_4$ mit überschüssigem, wss. $Ba(OH)_2$ als weißes, geschmackloses Pulver aus. 1. *Allgemeines.* — Bildungswärme: $Ba(OH)_2$ (fest) + $H_2C_2O_4$ (fest) = BaC_2O_4 (fest, wasserhaltig) + H_2O (fest) + 41.6 Kal. Berthelot (*Annuaire du Bur. des Longitudes* **1877**, 395; *Ref. Wied. Ann.* **1877**, 666; *J. B.* **1877**, 129). ($Ba(OH)_2$ verd., $H_2C_2O_4$ verd.) = 33.4 Kal. Berthelot. — Fluoresziert weder in Röntgen-, noch in Becquerelstrahlen. Bary (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). — Absorbiert in kristallwasserhaltigem Zustande sehr schnell gasförmige HCl. J. W. Thomas (*J. Chem. Soc.* **33**, 367; *Chem. N.* **37**, 246; *J. B.* **1878**, 215). — Ueber das Gleichgewicht zwischen $BaCl_2$ oder $Ba(NO_3)_2$ und $K_2C_2O_4$ bei verschiedenen Tempp. und Konzentrationen: Muir u. Slater (*J. Chem. Soc.* **37**, 60, 78; *J. B.* **1880**, 10). — Ueber reziproke Umsetzung mit Alkalikarbonat vgl. bei $BaCO_3$.

2. *Wasserfrei.* — Durch Erhitzen eines der Hydrate mit W. auf 140° bis 150°. Schräg abgeschnittene, sonst regelmäßige, vierkantige Prismen, wahrscheinlich monoklin. Groschuff (*Ber.* **34**, (1901) 3313). — Ergab 87.36% $BaCO_3$; ber. 87.56%.

3. *Mit* 0.5 *Mol.* H_2O. — Eine Lsg. von $H_2C_2O_4$ wird in der Siedehitze mit $Ba(OH)_2$-Lsg. fast neutralisiert, der entstehende Nd. mit h. W. bis zur Neutralität ausgewaschen und mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit W. erhitzt. — Entsteht auch durch Zers. von $BaC_2O_4,H_2C_2O_4,2H_2O$ beim Behandeln mit h. W., ferner aus den anderen Hydraten durch Behandeln mit Wasser. — Sehr ähnlich dem wasserfreien Salz, schräg abgeschnittene, sonst regelmäßige, vierkantige, wahrscheinlich monokline Prismen. Der Uebergang in wasserfreies Salz erfolgt bei 140° bis 150°, derjenige in das Dihydrat erst bei mehrmonatlichem Stehen mit Wasser. Ueber die Löslichkeit vgl. unten. Groschuff. — Ergab 84.20, 84.12%; ber. 84.19%.

4. *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Kristallisiert angeblich aus der Lsg. von BaC_2O_4 in überschüssiger $H_2C_2O_4$ in kleinen spießigen Kristallen; ferner beim Fällen von sd. $BaCl_2$-Lsg. mit $(NH_4)_2C_2O_4$, Souchay u. Lenssen (*Ann.* **99**, (1856) 36), sowie, wenn eine k. konz. Lsg. von 25 T. $BaCl_2$ mit nur 2 T. $H_2C_2O_4$ versetzt wird. Wicke (*Ann.* **90**, (1854) 101). Verändert sich bei 100° nicht, wird bei 150° wasserfrei. Souchay u. Lenssen. Besteht nach Groschuff nur aus einem Gemisch des Halbhydrates mit höheren Hydraten. Dünne, nadelförmige in einer zur Symmetrieachse normalen Richtung langgezogene, monosymmetrische Kristalle, hauptsächlich durch eine pyramidale Form begrenzt; die Kristalle spalten ausgezeichnet nach einer Querfläche. Karlovszky (*Z. Kryst.* **19**, (1891) 201 Ausz.). Enthielt 65.10 bis 65.30% BaO, Souchay u. Lenssen, 65.18%, Wicke; ber. 65.41%.

5. *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Die Verb. $BaC_2O_4,H_2C_2O_4,2H_2O$ zersetzt sich mit W. bei Zimmertemperatur unter Abspaltung von $H_2C_2O_4$; da sich jedoch hierbei ein Gleichgewichtszustand einstellt, so ist das W. so oft zu erneuern, als es noch saure Rk. annimmt (etwa alle zwei Tage). — Entsteht auch bei allen Rkk., bei denen sich vorübergehend saures Oxalat bilden muß, z. B. durch Neutralisation von $H_2C_2O_4$ mit $Ba(OH)_2$, dann aber meist mit anderen Hydraten verunreinigt. — Sechseckige Tafeln des monoklinen Systems. Ueber Beständigkeit und Löslichkeit vgl. unten. Groschuff. Alte Angaben: Souchay u. Lenssen (*Ann.* **99**, (1856) 36). — Enthielt im Mittel 13.79% H_2O; ber. 13.82%, Groschuff; 63.44% BaO, Souchay u. Lenssen, 62.17% BaO, Bérard (*Ann. Chim.* **73**, (1810) 263); ber. 63.0%.

6. *Mit* 3.5 *Mol.* H_2O. — Man fügt bei 0° langsam eine konz. Lsg. von 1 T. $(NH_4)_2C_2O_4$ zu einer solchen von 2 T. $BaCl_2$. Häufig, jedoch nicht immer, bildet sich dieses Hydrat auch beim Zusammengeben von $H_2C_2O_4$ und $Ba(OH)_2$ in stark verd. Lsg. bei 0°. — Mikroskopische, kleine, zugespitzte, feine, weiße Nadeln. Bei 18° an der Zimmerluft beständig, bei warmer Sommertemp. jedoch verwitternd, desgl. beim Schütteln mit Wasser. — Ueber die Stabilität vgl. unten bei Löslichkeit. Groschuff. — Gef. in acht übereinstimmenden Analysen im Mittel 20.90% H_2O; ber. 21.89% H_2O.

7. *Wässrige Lösung.* — *Löslichkeit in Wasser:* Die gesättigte Lsg. der drei Hydrate enthielt:

Bodenkörper	Temp.	g BaC_2O_4 in 1000 g Lsg.	Mol. W. auf 1 Mol. BaC_2O_4	Mol. BaC_2O_4 auf 100 Mol. W.
$BaC_2O_4,3.5H_2O$	0°	0.058	215000	0.00046
	9.5°	0.082	152000	0.00066
	18°	0.112	111000	0.00090
	30°	0.170	73400	0.00136
$BaC_2O_4,2H_2O$	0°	0.053	236000	0.00042
	18°	0.089	140000	0.00071
	30°	0.121	103000	0.00097
	40°	0.152	82200	0.00122
	45°	0.169	73900	0.00135
	55°	0.212	58900	0.00170
	65°	0.250	50000	0.00200
	73°	0.285	43800	0.00228
$BaC_2O_4,0.5H_2O$	0°	0.087	144000	0.00070
	18°	0.124	101000	0.00099
	30°	0.140	89200	0.00112
	40°	0.151	82700	0.00121
	50°	0.164	76200	0.00131
	60°	0.175	71400	0.00140
	75°	0.188	66400	0.00151
	90°	0.200	62400	0.00160
	100°	0.211	59200	0.00169

Die Kurven des Halbhydrates und des Dihydrates schneiden sich bei 40°; das $3^1/_2$-Hydrat ist stets labil, seine Löslichkeitskurve schneidet diejenige des Halbhydrates bei 22°, diejenige des Dihydrates erst etwas unter 0°. Oberhalb 40° ist das $3^1/_2$-Hydrat das am leichtesten lösliche, das Halbhydrat das am schwersten lösliche, unter 0° liegen die Verhältnisse umgekehrt. Groschuff (*Ber.* **34**, (1901) 3313). — Ein Liter W. löst bei 18° 86 mg $BaC_2O_4,2H_2O$. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* **50**, 355; *C.-B.* **1905**, I, 200). Löst sich, frisch gefällt, in 2590 T. k. oder 2500 T. sd. Wasser. Souchay u. Lenssen. — Die relative Löslichkeit von CaC_2O_4 zu BaC_2O_4 entspricht bei Zimmertemperatur dem Wert: $\sqrt{\frac{Ca}{Ba}} = 0.22$. Foote u. Menge (*Am. Chem. J.* **35**, 432; *C.-B.* **1906**, I, 1817). Die Werte von Kohlrausch u. Rose (vgl. unten) würden das Verhältnis 0.11 ergeben. — Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. bei 18°: k = 66; hieraus berechnet sich ein Gehalt der Lsg. von 74 mg BaC_2O_4 im Liter, Temperaturkoeffizient der Sättigung um 18° herum: 0.021. Kohlrausch u. Rose (*Wied. Ann.* **50**, 127; *J. B.* **1893**, 102) Leitfähigkeit eines ccm-Würfels der gesättigten Lsg. bei 18° in reciproken Ohm: $\lambda \cdot 10 =$ 70 bis 95. Die erhaltenen Werte waren nicht konstant. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* **44**, 197; *C.-B.* **1903**, II, 275). — Löst sich viel leichter als in W. in einer k. wss. Lsg. von NH_4Cl. Brett (*Phil. Mag. J.* **10**, (1837) 95); Wackenroder (*Ann.* **41**, (1842) 315). Noch leichter löst es sich in essigsäurehaltigem W., am leichtesten in oxalsäurehaltigem. Souchay u. Lenssen.

Löslichkeit in Essigsäure verschiedener Konzentration bei 26° bis 27°:

Normalität der Essigsäure:	0.00	0.565	1.425	2.85	3.85	5.79	17.30
g BaC_2O_4 in 50.052 ccm Lsg.:	0.0077	0.0422	0.0520	0.0556	0.0564	0.0511	0.0048

Herz u. Muhs (*Ber.* **36**, (1903) 3718).

β) Gelatinöses. — Wss. $H_2C_2O_4$ ruft in methylalkoholischer $Ba(OH)_2$-Lsg. einen ähnlichen Nd. hervor, wie für $BaSO_4$ angegeben (vgl. S. 46). Gibt

beim Trocknen ein weißes Pulver. NEUBERG u. NEIMANN (*Biochem. Z.* **1**, (1906) 172).

	Berechnet.	NEUBERG u. NEIMANN. Gefunden.
Ba	60.89	61.63
$H_2C_2O_4$	39.93	39.74

b) *Saures.* $BaH_2(C_2O_4)_2,2H_2O$. — Man kocht $BaCO_3$, $BaCl_2$ oder $Ba(NO_3)_2$ mit überschüssiger, wss. $H_2C_2O_4$, filtriert und läßt das Filtrat erkalten. Schießt dabei in durchsichtigen Kristallen an. BERGMAN (*Opusc.* **1**, 251; **3**, 364, 370). In konz. Lsg. von $H_2C_2O_4$ gibt $H_2C_2O_4$ einen aus Nadeln bestehenden Nd., während verd. Lsg. klar bleibt. GMELIN (*Organ. Chem.*). Nach CLAPTON (*Chem. Soc. Quart. J.* **5**, (1868) 223), sowie nach WICKE (*Ann.* **90**, (1854) 101) enthält die nach GMELIN's Methode dargestellte Verb. nach dem Trocknen im Vakuum nur 1 Mol. H_2O; nach BÉRARD sowie nach SOUCHAY u. LENSSEN enthält die lufttrockene Verb. 2 Mol. H_2O, von denen sie eines im Vakuum, das andere bei 125° abgibt. Bei 150° entweicht $H_2C_2O_4$. SOUCHAY u. LENSSEN. — Wird durch k. W. (auch durch Alkohol, SOUCHAY u. LENSSEN) in umkehrbarer Rk. in BaC_2O_4 und freie $H_2C_2O_4$ gespalten, wobei je nach der Temp. Halbhydrat oder Dihydrat des BaC_2O_4 entsteht. Die aus den folgenden Löslichkeitsbestimmungen konstruierten Kurven lassen erkennen, daß das saure Salz unzersetzt erst bei Tempp. unter 0° löslich wäre, während es andererseits bei 100° noch nicht völlig in seine Komponenten zerfallen ist. — Das Massenverhältnis, nach welchem das saure Ba-Oxalat durch W. unter Abscheidung des normalen zersetzt wird, ergibt sich aus folgender Tabelle: Es werden zersetzt

bei t°	0°	18°	20.5°	41°	53°	60°	80°	90°	99°
g saures Oxalat durch 100 g W.	1.06	2.59	2.99	7.24	11.8	14.6	26.0	34.1	46.6
1 g saures Oxalat durch g W.	94.7	38.6	33.5	13.8	8.49	6.84	3.84	2.93	2.15

GROSCHUFF (*Ber.* **34**, (1901) 3320).

Die gesättigte Lsg. von $BaC_2O_4,H_2C_2O_4,2H_2O$ *enthält nach* GROSCHUFF:

bei t°	% $H_2C_2O_4$	% BaC_2O_4	Mol. $H_2C_2O_4$ auf 100 Mol. W.	Mol. BaC_2O_4 auf 100 Mol. W.	Mol. $H_2C_2O_4$ auf 1 Mol. BaC_2O_4
0°	0.27	0.030	0 054	0.0024	22
18°	0 66	0.070	0.13	0.0056	24
20.5°	0.76	0.076	0 15	0.0061	25
38°	1.61	0.16	0.33	0.013	25
41°	1.82	0.18	0.37	0.015	25
53°	2.92	0.31	0.60	0.026	24
60°	3.60	0.40	0.75	0.033	22.5
80°	6.21	0.81	1.34	0.070	19
90°	7.96	1.11	1.75	0.098	18
99°	10.50	1.55	2.39	0.141	17

Nach SOUCHAY u. LENSSEN löst es sich bei 17° in 392 T. H_2O. — Enthielt 45% BaO; ber. 43.62%. BÉRARD.

G. *Baryumtartrat.* $BaH_4C_4O_6$. a) *d-Tartrat.* — Wss. $Ba(OH)_2$ wird auf Zusatz von Weinsäure gefällt; ein Ueberschuß von Weinsäure bewirkt wieder Lsg. — Normales $K_2H_4C_4O_6$ gibt beim Versetzten mit $BaCl_2$ einen weißen, flockigen Nd., welcher in zwölf Stunden kristallinisch wird. WITTSTEIN (*Repert.* **57**, (1837) 22). Die Nd. ist in sehr konz. Lsgg. kristallinisch, in verd. Lsgg. pulverig; in einem großen Ueberschuß von Alkalitartrat ist er löslich. BUSCH (*Br. Arch.* **24**, 244). — Wasserfrei, CANTONI u. ZACHODER (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1121; *C.-B.* **1905**, I, 26); HERZ u. MUHS

(*Ber.* 36. (1903) 3716). Löslich in 400 bis 1000 T. H_2O. nach dem Trocknen schwieriger löslich. BOULLAY (*Br. Arch.* 24. 236). Der amorphe Nd. löst sich in 53 T. H_2O; sobald er aber erst kristallinisch geworden ist, löst er sich erst in 1300 T. H_2O. VOGEL u. REISCHAUER (*N. Repert.* 8. 337; *J. B.* 1859. 289).

Löslichkeit in W. bei verschiedenen Tempp. nach CANTONI u. ZACHODER:

Temp.:	0	5	10	15	20	25	30°
g $BaH_2C_4O_6$ im Liter:	0.2060	0.2233	0.2419	0.26029	0.2786	0.2969	0.31528

Temp.:	35	40	45	50	55	60°
g $BaH_2C_4O_6$ im Liter:	[illegible]	0.35194	0.37037	0.3887	0.40703	0.43963

Mol. Leitfähigkeit der Lsg. bei 25° nach TOWER (*J. Am. Chem. Soc.* 24. (1902) 1012):

v:	32	64	128	256	512	1024
μ:	68.8	81.2	98.5	117.3	136.2	155.0

v = Vol., in welchem 1 Mol. gelöst ist. — Daselbst auch Messungen der Gefrierpunktserniedrigung. Das Salz ist in Lsg. nicht stark dissoziiert. TOWER.

Löslichkeit in Essigsäure verschiedener Konzentrationen bei 26° bis 27° nach HERZ u. MUHS (*Ber.* 36. (1903) 3716):

Normalität der Essigsäure:	0.00	0.565	1.425	2.85	3.77	5.65	16.85
g $BaH_2C_4O_6$ in 50.64 ccm Lsg.:	0.0323	0.1144	0.1557	0.1736	0.1847	0.1875	0.0218

Ll. (nach WITTSTEIN unl.) in k. wss. NH_4Cl-Lsg. BRETT (*Phil. Mag. J.* 10. (1837) 95). Löst sich in k. wss. KOH zu einer in der Hitze gerinnenden Fl., welche sich auch aus wss. $Ba(OH)_2$ und $K_2H_2C_4O_6$ oder $Na_2H_4C_4O_6$ darstellen lässt. OSANN (*Gilb.* 69. (1821) 290). Enthält 53.79% BaO. BOULLAY. 53.68%, ber. 53.72%. DULK. (*Schw.* 64. (1832) 180. 193). Vgl. auch FRISCHE (*Arch. Pharm.* [2] 131. (1867) 194).

b) *Traubensaures.* α) *Wasserfrei.* — Bei Darst. in der Siedehitze fällt die Verb. wasserfrei aus. LOSSEN u. RIEBENSAHM (*Ann.* 292. (1896) 311).

β) *Mit* 2.5 *Mol.* H_2O. — Bereits von FRESENIUS erwähnt. — Entsteht bei Zusatz von Traubensäure zu wss. $Ba(OH)_2$ oder Baryumacetatlsg. bei Sommertemperatur. — Verliert das W. vollständig erst bei 200°, wobei bereits teilweise Zers. eintritt. — Enthielt 41.15 bis 41.48% Ba; ber. 41.52. LOSSEN u. RIEBENSAHM.

γ) *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — 1 T. Traubensäure wird in Lsg. von 300 T. H_2O mit einer Lsg. von $Ba(OH)_2$ neutralisiert. Beide Lsgg. müssen die Temp. von 0° besitzen und nach dem Mischen längere Zeit auf 0° erhalten bleiben, bis allmählich die Salzausscheidung beendet ist. LOSSEN u. RIEBENSAHM (*Ann.* 292. (1896) 313). Monoklin prismatisch. a : b : c = 3.3461 : 1 : 1.4435; β = [illegible]. Beobachtete Formen: a{100}, b{010} und c{001} vorherrschend, r{101}, q{011}, [illegible]. (100) : (001) = *87°54'; (001) : (101) = *64°54'; (001) : (011) = *55°17'; (001) : [illegible] = 53°47'; (101) : (011) = 58°22'. Unvollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen ⊥ b. MILCH (*N. Jahrb. Miner.* 1899. II. 72). — Luftbeständig. Verliert weder über H_2SO_4, noch beim Waschen mit A. und Ae. sein Kristallwasser. Wird bei ca. 100° wasserfrei (Unterschied gegen das 2.5-Hydrat!). LOSSEN u. RIEBENSAHM.

	Berechnet.	LOSSEN u. RIEBENSAHM. Gefunden.	
Ba	36.54	36.35	36.36
H_2O	24.0	23.97	24.02

c) *Mesoweinsaures. Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Durch Neutralisation einer Lsg. von Mesoweinsäure mit $Ba(OH)_2$-Lsg. Der entstehende, dicke Nd. verwandelt sich bei längerem Stehen in runde, harte Körner, u. Mk. drusenförmig vereinigte Prismen. Verliert das W. erst bei 170°. Löst sich in ca. 1600 T. sd. Wasser. LOSSEN u. RIEBENSAHM (*Ann.* 292. (1896) 315).

	Berechnet.	LOSSEN u. RIEBENSAHM. Gefunden.
Ba	45.2	45.1
H_2O	5.9	5.8

H. *Baryumcyanid.* $Ba(CN)_2$. — In wss. Lsg. erhältlich durch Zufügen von HCN zu wss. $Ba(OH)_2$, bis die Lsg. mit einer solchen von $MgCl_2$ keinen Nd. mehr gibt. ITTNER (*Beitr. zur Gesch. der Blausäure, Freiburg u. Konstanz* **1809**). — $Ba(CN)_2$ ist ll. in W., auch ziemlich ll. in sd. absol. Alkohol. F. u. E. RODGERS (*Phil. Mag. J.* **4**, (1834) 94).

a) *Wasserfrei.* — 1. Durch Glühen von $Ba_2Fe(CN)_6$ bei Abschluß der Luft. BERZELIUS (*Lehrb.*) Laugt man den so erhaltenen Glührückstand mit W. aus, konzentriert stark und läßt erkalten, so scheidet sich $Ba(CN)_2$ in kleinen, säulenförmigen Kristallen ab, die in W. ziemlich schwer, leichter bei Ggw. von KCN löslich sind. SCHULZ (*Dissert. Göttingen* **1856**, 6; *J. prakt. Chem.* **68**, 257). (Vgl. auch c.) — 2. Durch Ueberleiten von Luft über ein glühendes Gemenge von BaO und Kohle. MARGUERITE u. SOURDEVAL (*Compt. rend.* **50**, (1860) 1100). Statt des BaO kann man auch $BaCO_3$ oder bereits fertig gebildetes BaC_2 anwenden. Vgl. die folgenden Methoden: Man erhitzt BaC_2 bis über seinen Schmp. mit Koks, wodurch es in feine Verteilung gebracht wird, läßt dann soweit abkühlen, daß das Carbid gerade erstarrt und behandelt nun die poröse M. mit Stickstoff. THE AMPERE ELEKTRO-CHEM. COMP. (*D. R.-P.* 149594, (1900); *C.-B.* **1904**, I, 974). — Die Rk. $BaCO_3 + 3C + N_2 = Ba(CN)_2 + CO_2 + CO$ vollzieht sich bei 1050 bis 1100° derart, daß 23.4% $Ba(CN)_2$ gebildet werden, und 1.6% BaN_2C als Nebenprodukt entstehen. Zusatz von $BaCl_2$ erleichtert die Aufnahme des N, jedoch nur, wenn weniger als 10% $BaCl_2$ zugesetzt werden. Im allgemeinen ist beim Ba die B. von Cyanid derjenigen von Cyanamid überlegen, während beim Ca das umgekehrte der Fall ist. KÜHLING (*Ber.* **40**, (1907) 310). — Ueber eine praktische Ausführung der Darst. von $Ba(CN)_2$ aus BaO oder $BaCO_3$ und Kohle im N-Strom: BAD. ANILIN- u. SODAFABR. (*D. R.-P.* 190955, (1906); *C.-B.* **1907**, II, 1999). — Bei der Darst. des BaN_2C nach D. R.-P. 108971 (vgl. S. 114) bildet sich nur wenig $Ba(CN)_2$. Die Ausbeute an $Ba(CN)_2$ kann dagegen quantitativ gestaltet werden, wenn man dem auf Kirschrotglut erhitzten Gemisch noch 50 bis 200% des angewandten Cyanamidsalzes an trockenem und wasserfreiem BaO zusetzt. FRANCK u. CARO (*D. R.-P.* 116087, (1898); *C.-B.* **1900**, II, 1222). Man läßt demnach auf Carbid oder auf ein Gemisch von BaO und Kohle bei Dunkelrotglut so lange N einwirken, als dieses Gas noch absorbiert wird, und erhitzt die Rk.-Masse alsdann unter Beigabe von Oxyden oder Karbonaten, ev. auch von Kohle. FRANCK u. CARO (*D. R.-P.* 116088, (1898); *C.-B.* **1900**, II, 1222). — Vgl. übrigens $Ca(CN)_2$.

Bildungs- und Lösungswärmen: BaO (gelöst) + 2HCN (gelöst) = $Ba(CN)_2$ (gelöst) + 6.34 Kal. $Ba(CN)_2$ (fest) + H_2O (fest) = $Ba(CN)_2.H_2O$ (fest) + 2.44 Kal.; $Ba(CN)_2$ (fest) + $2H_2O$ (fest) = $Ba(CN)_2.2H_2O$ (fest) + 3.46 Kal.; Lösungswärme von $Ba(CN)_2$: 1.78 Kal; von $Ba(CN)_2.H_2O$: − 2.10 Kal.; von $Ba(CN)_2.2H_2O$: − 4.56 Kal.; JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, (1882) 482; *J. B.* **1881**, 1120). — Verliert bei 300° in einem Strome von W.-Dampf den N vollständig als NH_3. MARGUERITE u. SOURDEVAL.

		JOANNIS.
Ba	72.50	72.04
CN	27.50	27.21
$Ba(CN)_2$	100.00	99.25

b) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Durch Stehenlassen der Verb. mit 2 Mol. H_2O über H_2SO_4 im Vakuum. JOANNIS (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1340).

		JOANNIS.
Ba	66.18	65.58
2CN	25.12	25.06
H_2O	8.70	9.02
$Ba(CN)_2.H_2O$	100.00	99.66

c) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Durch Einw. von HCN auf $Ba(OH)_2.8H_2O$ und Verdunsten der entstehenden wss. Lsg. im Vakuum. Weiße Kristalle, sehr zerfließlich; bedecken sich an der Luft mit einer Schicht von $BaCO_3$. JOANNIS. Vgl. auch a), Darst. 1).

		JOANNIS.
Ba	60.88	59.21
2CN	23.11	22.56
$2H_2O$	16.01	17.87
$Ba(CN)_2.2H_2O$	100.00	99.64

J. *Baryumcyanamid.* BaN_2C. — 1. Durch Auflösen von $Ba(OH)_2$ in wss. $CNNH_2$. MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 428). — 2. Entsteht in geringerer Menge beim Glühen von Baryumferrocyanid in einem Strome von H oder N. Desgl. neben Karbonat und kohligen Substanzen beim Glühen von Baryumoxycyanid, $Ba_2(CN)_2O$. Ferner beim Erhitzen von frisch bereitetem Baryumamalgam in Cyangas. DRECHSEL u. KRÜGER (*J. prakt. Chem.* [2] 21, 77; *J. B.* 1880, 414). — 3. Man läßt auf das Carbid, bzw. auf das Gemisch solcher Bestandteile, aus denen Carbid entsteht, bei Dunkelrotglut bis Weißglut N einwirken: $BaC_2 + N_2 = BaN_2C + C$, bzw.: $BaCO_3 + 3C + 2N = BaN_2C + 3CO$. FRANK u. CARO (*D. R.-P.* 108971 (1898); *C.-B.* 1900, I, 1120). Diese Rk. gelingt mit CaC_2 nicht. — 4. Man behandelt $BaCO_3$ bei schwacher Glühhitze mit NH_3, wobei sich wahrscheinlich $Ba(CNO)_2$ bildet. Dieses spaltet sich alsdann in BaN_2C und CO_2. Die Gesamtreaktion verläuft nach: $BaCO_3 + 2NH_3 = BaN_2C + 3H_2O$. DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHEIDE-ANST. (*D. R.-P.* 139456 (1901); *C.-B.* 1903, I, 677). — Stickstoffreiche Prodd. lassen sich aus den Carbiden aller Erdalkalimetalle darstellen, wenn das Glühen in N in Ggw. irgend eines Chlorides vorgenommen wird. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen hierbei Cyanamide oder auch Cyanide, letztere z. B. wenn man bei Ggw. von $FeCl_2$ glüht. Karbonate vermögen die Chloride nicht zu ersetzen. GES. FÜR STICKSTOFF-DÜNGER (*D. R.-P.* 163320 (1901); *C.-B.* 1905, II, 1059). Wird dies Verfahren zur Darst. von Kalkstickstoff angewandt, so ist das entstehende Prod. infolge des beigemischten $CaCl_2$ hygroskopisch; ersetzt man aber das $CaCl_2$ durch $CaFl_2$, so erhält man nicht nur ein luftbeständiges Prod., sondern die Temp. der Darst. wird auch erniedrigt. CARLSON (*Chem. Ztg.* 30, (1906) 1261; *C.-B* 1907, I, 429). — Vgl. übrigens CaN_2C.

Gibt bei der Einw. von W.-Dampf bei höherer Temp. nahezu 97 % des N als NH_3 ab. FRANK (*D. R.-P.* 134289 (1900); *C.-B.* 1902, II, 774). — Beim Einleiten von CO_2 in die wss. Lsg. entsteht als Fällung ein Additionsprod. von 1 Mol. CO_2 an 1 Mol. BaN_2C. MEYER.

K. $Ba(NO)_2,Ba(C_2H_3O_2)_2,2CH_3CO_2H,3H_2O$. (*Baryumacetohypazotit*). — Wird dargestellt wie die analoge Ca-Verb. Weniger beständig als diese und schwieriger rein zu erhalten. MAQUENNE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 18, (1889) 569; *Compt. rend.* 108, (1889) 1303).

	Berechnet.	MAQUENNE. Gefunden.
Ba	43.77	44.66
H	3.19	3.13
N	4.47	4.04
C	15.26	15.34

L. *Baryumnitrat mit Baryumacetat.* $Ba(NO_3)_2,Ba(CH_3CO_2)_2,8H_2O$. — Löst man einen Ueberschuß von $Ba(NO_3)_2$ in einer h. konz. Lsg. von $Ba(CH_3CO_2)_2$, so kristallisiert zuerst $Ba(NO_3)_2$, aus dessen Mutterlauge das Doppelsalz in geraden, rhombischen Prismen erhalten wird. Enthielt 22 % H_2O; entwässert enthielt es 59.44 % BaO; ber. 21.8 % H_2O, 59.33 % BaO. LUCIUS (*Ann.* 103, (1857) 113).

M. *Baryumsulfokarbonat.* $BaCS_3$. — Kristallisiertes BaS vereinigt sich mit CS_2 schnell zu einer citronengelben, nicht kristallinischen Verb., welche sich in W. schwierig mit braungelber, beim Verdünnen roter Farbe löst. Verdunstet man diese Lsg. im Vakuum, so hinterbleiben blaßgelbe, durchsichtige Kristalle. Sie werden durch einen Tropfen W. rot gefärbt, werden aber nach dem Trocknen wieder hellgelb. BERZELIUS. Scheidet sich als dichter, kristallinischer Nd. ab, wenn man eine wss. Lsg. von BaS mit CS_2 schüttelt, läßt sich alsdann mit A. auswaschen und im Vakuum trocknen. P. THÉNARD (*Compt. rend.* 79, 673; *C.-B.* 1874, 664). VELEY (*J. Chem. Soc.* 49, (1886) 378) bemühte sich vergebens, die Verb. in analysenreinem Zustande zu erhalten. — 100 T. W. lösen 1.5 T. der Verb. THÉNARD. — Die gleiche Verb. soll sich beim Schütteln von $BaCl_2$ mit $(NH_4)_2S$ und CS_2 bilden, doch liegt bei dieser Darst. vielleicht Baryumpolysulfid vor. DAVIES (*Chem. N.* 27, 44; *Staedels J. B.* 1873, 48; vgl. wegen des Polysulfids auch *C.-B.* 1873, 225).

Eine basische Verb. soll in kurzen, gelben Prismen kristallisieren; vgl. bas. Calciumsulfokarbonat; auch VELEY. — In der Kälte wirken Barytwasser und CS_2 nur wenig auf einander ein, bei höherer Temp. erhält man eine schön gelb gefärbte Fl., während sich jedoch gleichzeitig $BaCO_3$ ausscheidet. Im zugeschmolzenen Rohr bei 100° verläuft die Rk. quantitativ nach: $CS_2 + 2Ba(OH)_2 = BaCO_3 + Ba(SH)_2 + H_2O$. CHANCEL u. PARMENTIER (*Compt. rend.* **99**, 892; *J. B.* **1884**, 371).

N. *Baryumkohlensesquisulfid.* BaC_2S_3. — Vgl. bei CS_2, Bd. I, 3. — Man erwärmt $H_2C_2S_3$ mit $Ba(SH)_2$, leitet in das Filtrat CO_2, solange noch H_2S entweicht und verdunstet. Amorphe, an der Luft zersetzbare Masse. Löw (*Z. Chem.* **1866**, 173; *J. B.* **1866**, 119).

O. *Baryumrhodanid.* $Ba(SCN)_2,3H_2O$. — 1. Man glüht $Ba_2Fe(CN)_6$ mit Schwefel. BERZELIUS (*Lehrb.*). — 2. Man neutralisiert HSCN mit $BaCO_3$ und verdunstet das Filtrat, zuerst auf dem Wasserbade, dann über konz. H_2SO_4. MEITZENDORFF (*Pogg.* **56**, (1842) 63). — 3. Gaswasser wird mit HCl schwach angesäuert, danach von einer gelben Abscheidung abfiltriert und das Filtrat mit $CuCl_2$ und $NaHSO_3$ gefällt. Das entstandene CuCNS wird mit $Ba(OH)_2$ umgesetzt. STORCK u. STROBEL (*Dingl.* **235**, 156; *J. B.* **1880**, 1375). — Lange, glänzende Nadeln. PORRET (*Phil. Trans.* **1814**, 527); BERZELIUS (*Schw.* **31**, (1821) 42; MEITZENDORFF. Verwittert beim Stehen über konz. H_2SO_4 und verliert zwischen 160° und 170° 12 % (2 Mol.) H_2O. MEITZENDORFF. Kristallisiert mit 3 Mol. H_2O, nicht, wie MEITZENDORFF angibt, mit 2 Mol. Verliert sämtliches H_2O durch neunstündiges Erhitzen auf 120° bis 130° oder durch 55-stündiges Erhitzen auf 96°, schneller, nämlich schon in einem Tage durch Stehenlassen über H_2SO_4 in einem guten Vakuum. TCHERNIAC (*Ber.* **25**, (1892) 2627). Die entwässerte Verb. schmilzt bei weiterem Erhitzen unter Luftabschluß unter Bräunung und kristallisiert beim Erkalten. Während des Erhitzens entweicht etwas N, S und C wird ausgeschieden. Erhitzt man die entwässerte Verb. bei Luftzutritt, so entweicht N, CN, SO_2 und CS_2, außerdem verbrennt S mit Flamme. Bei Glühhitze erfolgt Feuererscheinung; der Rückstand enthält BaS, $BaSO_4$ und $BaCO_3$. MEITZENDORFF. Beim Erhitzen im H-Strome auf 600° entsteht BaS und HCN, gemischt mit etwas H_2S. Es bleibt kein $Ba(CN)_2$ zurück. Bei langsamem Ueberleiten des H entstehen auch NH_3 und CS_2, bei schnellem Ueberleiten bilden sich weiße Dämpfe. CONROY, HESLOP u. SHORES (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, 320; *C.-B.* **1901**, I, 1279). — Ein Gemisch von 5 T. getrocknetem $Ba(SCN)_2$ und 6 T. $NaNO_3$ ist gegen Reibung und Schlag unempfindlich und explodiert erst beim Erhitzen über 400°. Berührt man es aber mit einem glimmenden Draht oder brennenden Körper, so explodiert es mit großer Heftigkeit. BERGMANN (*Monit. scient.* [4] 2, 1457; *J. B.* 1888, 2724). — Zerfließlich, ll. in W. und Alkohol. MEITZENDORFF. Löst sich in absol. Aethyl- und Methylalkohol; durch Verdunsten der Lsg. in letzterem wurde ein Alkoholat $Ba(CNS)_2,2CH_3OH$ erhalten; mit Aethylalkohol entstand zwar auch ein Alkoholat, doch enthielt dasselbe weniger A., als einer Formel mit zwei, und mehr, als einer Formel mit einem Mol. A. entsprechen würde. TCHERNIAC. — MEITZENDORFF fand außer 12.00 % H_2O noch 47.44 % Ba; ber. für $Ba(SCN)_2,2H_2O$: 12.45 %, 47.44 %. Vgl. jedoch oben, TCHERNIAC.

P. *Baryumchlorid-Pyridinchlorhydrat.* $3BaCl_2,C_5H_5N,HCl,H_2O$. — Man versetzt eine wss. Lsg. von C_5H_5N,HCl mit $BaCl_2$ und filtriert. Kristallisiert aus dem Filtrat in gut ausgebildeten, glänzenden, farblosen, durchscheinenden, luftbeständigen Kristallen. Sll. in h. W., schwerer löslich in k. Wasser. Ll. in Mineralsäuren. PINKUSSOHN (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 387).

	Berechnet.	PINKUSSOHN. Gefunden.	
Ba	54.29	54.05	54.17
Cl	32.76	32.54	
C_5H_5N	10.44	10.28	

Q. *Baryumkarbonophosphat.* $(BaHPO_4)_2,CO_2,BaH_2(CO_3)_2$. — Soll aus $Ba_3(PO_4)_2$ bei Ggw. von W. durch CO_2 unter Druck entstehen, jedoch nur in Lsg. beständig sein. Barillé (*Compt. rend.* **137**, (1903) 566).

Baryum und Kalium.

Uebersicht: A. Kaliumbaryumnitrit. $2KNO_2,Ba(NO_2)_2$, S. 116. — B. Kaliumbaryumnitrat. $2KNO_3,Ba(NO_3)_2$, S. 116. — C. Kaliumbaryumsulfid, S. 117. — D. Kaliumbaryumhydroxylamindisulfat, S. 117. — E. Stickoxydschwefligsaures Kaliumbaryum. $K_2Ba(SN_2O_5)_2$, S. 118. — F. $KNO_3,2BaSO_4$, S. 118. — G. $KCl,3BaSO_4$, S. 119. — H. $BaCl_2,2Ba(OH)_2$, $Ba_3(NS_2O_7)_2,2K_3Ba_9(NS_2O_7)_7$, S. 119. — J. Kaliumbaryumorthophosphat. $KBaPO_4$, S. 119. — K. Kaliumbaryumdimetaphosphat. $K_2Ba(P_2O_6)_2,4H_2O$, S. 119. — L. Kaliumbaryumtrimetaphosphat. $KBaP_3O_9,H_2O$, S. 120. — M. Kaliumaryumkarbonat, $K_2Ba(CO_3)_2$, S. 120. — N. Kaliumbaryumtartrat, $K_2Ba(H_4C_4O_6)_2,2H_2O$, S. 120.

A. *Kaliumbaryumnitrit.* $2KNO_2.Ba(NO_2)_2$. a) *Wasserfrei.* — Man läßt die Lsg. ber. Mengen der Komponenten langsam verdunsten. — Große, glänzende Kristalle, welche bei mehrstündigem Erhitzen auf 120° noch ihren Glanz bewahren, denselben aber bei 150° langsam verlieren, wobei sie wahrscheinlich aus der Luft CO_2 aufnehmen. Rhombisch. a:b:c = 0.5832:1:?. Pseudohexagonale Prismen gebildet von m{110} und b{010} mit Basis c{001}. (110):(1$\bar{1}$0) = 60°30'. Vollkommen spaltbar nach m, deutlich nach c. Ebene der opt. Achsen b. Fock (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 182).

	Berechnet.	Fock. Gefunden.
K	19.6	19.6
Ba	34.3	34.6

b) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Aus der Lsg. der Komponenten. Lang (*Pogg.* **118**, 293; *J. B.* **1862**, 99). Fock erhielt nur die Verb. a). — Lange, feine, strahlig angeordnete, luftbeständige Nadeln, welche sich leicht in W., nicht in A. lösen und bei 100° wasserfrei werden. Lang.

			Lang.	
K_2O	94	22.54	22.36	22.66
BaO	153	36.69	36.52	36.56
$2N_2O_3$	152	36.45		
H_2O	18	4.32	4.42	4.49
$2KNO_2,Ba(NO_2)_2,H_2O$	417	100.00		

B. *Kaliumbaryumnitrat.* $2KNO_3,Ba(NO_3)_2$. — Man läßt die Mischung h. konz. Lsgg. von 40 g KNO_3 und 20 g $Ba(NO_3)_2$ erkalten. Verwendet man die doppelte Menge KNO_3, so erhält man zuerst Kristalle dieses Salzes und auf diesen einen Anschuß des Doppelsalzes; verwendet man umgekehrt die doppelte Menge $Ba(NO_3)_2$, so kristallisiert zunächst ein Gemisch dieses Salzes mit dem Doppelsalz, aus der Mutterlauge aber nur das letztere. Weiße, opake Massen, bestehend aus mikroskopischen, tetraederähnlichen Kristallen; bei langsamer Kristallisation nehmen die einzelnen Individuen eine Größe von 1 bis 3 mm an. Flächen gestreift, rauh. — Bemerkenswert ist, daß ein analoges Doppelsalz aus $CsNO_3$ und $Ba(NO_3)_2$ oder aus KNO_3 und $Sr(NO_3)_2$ nicht erhalten werden konnte. Wallbridge (*Am. Chem. J.* **30**, (1903) 154). — Das Doppelsalz vermag bei 25° unter stark variierenden Bedingungen zu entstehen; unter Anwendung einer Löslichkeitsbestimmungsmethode zeigte Foote (*Am. Chem. J.* **32**, 251; *C.-B.* **1904**, II, 1100) daß es aus Lsgg., welche 15 bis 27 % KNO_3 und 6 bis 2 % $Ba(NO_3)_2$ enthalten, gewonnen werden kann. Versucht man es bei 25° umzukristallisieren, so scheidet sich zuerst $Ba(NO_3)_2$ ab. Foote.

In 100 T. H_2O lösen sich nach:

		Mulder.		Karsten.		Kopp.	
		1.		2.	3.	4.	5.
T. KNO_3:	29.7	28.8	—	13.31	29.03	5.7	3.5
T. $Ba(NO_3)_2$:	—	5.4	8.9	6.91	1.00	33.1	36.3
		34.2		20.22	30.03	38.8	39.8

1), wenn die bei 18.5° mit $Ba(NO_3)_2$ gesättigte Lsg. mit KNO_3 gesättigt wird. MULDER (*Scheikunde Verh.* **1864**, 176); 2) wenn man $Ba(NO_3)_2$ in eine gesättigte Lsg. von KNO_3 einträgt, wobei sich das $Ba(NO_3)_2$ mit einer Rinde kleiner Kristalle bedeckt, welche aus der Doppelverb. bestehen. Wenn nach dem Eintragen einer genügenden Menge von $Ba(NO_3)_2$ keine Lsg. oder Ausscheidung von Doppelsalz mehr eintritt, so besitzt die Lsg. 2) $D.^{18.75(?)}$ 1.1239, löst nunmehr wieder viel KNO_3, worauf wieder Ausscheidung von Doppelsalz eintritt. — 3) KNO_3 löst sich in einer gesättigten Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ anfangs klar auf, später aber verwandelt es sich in das gleiche Doppelsalz; die Mutterlauge zeigt D. 1.1675 und besitzt die Zus. 3). — Gesättigte Lsgg. von KNO_3 und $Ba(NO_3)_2$ lassen sich ohne Ausscheidung des Doppelsalzes mischen. KARSTEN (*Philos. der Chem.* **1843**, 103). — Uebergießt man ein Gemenge beider Salze mit W., so lösen sich bei 21.5 und 23° in 100 T. W. die unter 4) und 5) angegebenen Mengen. KOPP (*Ann.* **34**, (1840) 260).

		WALLBRIDGE.	
K	16.87	17.07	16.52
Ba	29.64	29.69	29.22
NO_3	53.49	52.95	52.62
H_2O	0.00		1.89
$2KNO_3,Ba(NO_3)_2$	100.00	99.71	100.25

Die von KARSTEN erhaltenen Kristalle enthielten 43.67 % KNO_3 und 56.33 % $Ba(NO_3)_2$; ber. 43.73 %; 56.27 %.

C. *Kaliumbaryumsulfid.* — Durch Weißglühen von 5 T. K_2SO_4 und 5 T. $BaSO_4$ in einem Kohletiegel erhält man 5.6 T. Kaliumbaryumsulfid, welches 64.8 T. BaS und 35.2 T. K_2S enthält; es ist demnach mehr als ein Drittel des K_2S verdampft. — Dunkelfleischrote, durchscheinende, kristallinisch körnige, geschmolzene, etwas schwammige M., welche sich in W. vollständig unter gelinder Wärmeentwicklung löst. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **22**, (1823) 244).

D. *Kaliumbaryumhydroxylamindisulfat.* — a) $(OH)_2K_4Ba_6H(NS_2O_7)_5,H_2O$, *aufzufassen als* $4KBaNS_2O_7,(HO.Ba)_2HNS_2O_7,H_2O$. — Man fällt eine w. konz. Lsg. von einem Mol. $K_5H(NS_2O_7)_2$ mit einer Lsg. von einem Mol. $BaCl_2$. DIVERS u. HAGA.

	Berechnet.	DIVERS u. HAGA. Gefunden.
K	7.89	8.22
Ba	41.49	41.68
S	16.15	16.06

b) $(HO)_3K_8Ba_8(NS_2O_7)_7$. — Durch Fällung der Lsg. von $K_5H(NS_2O_7)_2$ mit der Lsg. von $Ba(OH)_2$ oder eines Ba-Salzes. Weißer, gallertartiger Nd., der bei schwachem Erwärmen kristallinisch wird. Schnell zu waschen und zu trocknen, da mit W. Zers. eintritt. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 442). Die Konstitution wurde erst von DIVERS u. HAGA erkannt.

	Berechnet.	FRÉMY. Gefunden.
K	11.19	11.55
Ba	39.29	39.90
S	16.07	15.80

c) $(HO.Ba)_6Ba_6K_3(NS_2O_7)_7,19.5H_2O$, *aufzufassen als* $3Ba(OH)_2.K_3Ba_9$-$(NS_2O_7)_7$. — Durch Fällen einer Lsg. von $K_3NS_2O_7$ mit einem Ueberschuß von $Ba(OH)_2$. DIVERS u. HAGA.

	Berechnet.	DIVERS u. HAGA. Gefunden.
K	3.21	3.21
Ba	45.17	45.29
S	13.18	13.11

d) $KBaNS_2O_7,H_2O$. — Man fügt ein Mol. $BaCl_2$ zu einer konz. w. Lsg. von $K_5H(NS_2O_7)_2$, indem man den entstehenden Nd. durch Schütteln wieder in Lsg. bringt und läßt dann erkalten. Ziemlich reichlicher Nd., welcher wesentlich aus dem Kaliumsalz besteht, welches aus der Mutterlauge unverändert umkristallisiert werden kann. Gießt man aber die Mutterlauge ab, läßt aus ihr das Kaliumsalz auskristallisieren und löst in dessen Filtrat den

zuerst entstandenen Nd., so kristallisiert beim Abkühlen $KBa(NS_2O_7),H_2O$, nur noch mit so wenig des Kaliumsalzes vermischt, daß die Zus. dieses Nd. bereits einer Formel $K_{14}Ba_{12}(NS_2O_7)_{13},10H_2O$ entspricht. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 562).

	Ber. für $K_{14}Ba_{12}(NS_2O_7)_{13},10H_2O$.	Divers u. Haga. Gefunden.
K	11.35	11.57
Ba	33.95	33.93
S	17.18	17.03

e) $K_3Ba_9(NS_2O_7)_7,14H_2O$. — Ein Gemisch nicht gesättigter Lsgg. von $Ba(OH)_2$ und $K_2HNS_2O_7$ gibt beim Eindampfen diese Verb.; würde man gesättigte oder übersättigte Lsgg. anwenden, so würden kaliumarme Ndd. erhalten werden. Divers u. Haga.

	Berechnet.	Divers u. Haga. Gefunden.
K	4.01	4.19
Ba	42.05	42.14
S	15.28	15.32

f) $K_8Ba_3H_4(NS_2O_7)_6,9H_2O$. *Kann aufgefasst werden als* $Ba_3(NS_2O_7)_2,4K_2HNS_2O_7,9H_2O$. — Eine konz. Lsg. von 2 Mol. $BaCl_2$ wird in eine h. konz. Lsg. von mindestens 3 Mol. $K_5H(S_2O_7N)_2$ eingetragen; während des Eintragens der ersten Hälfte des $BaCl_2$ löst sich der entstehende Nd. wieder auf, beim Eintragen der zweiten Hälfte, besonders bei nachherigem Erkaltenlassen, fällt jedoch die Gesamtmenge wieder aus. Kristallinisches Pulver, das bald von der Mutterlauge getrennt werden muß, da später auch andere Salze auskristallisieren. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 562).

	Berechnet.	Divers u. Haga. Gefunden.
K	15.41	15.66
Ba	20.25	20.40
S	18.92	18.25

E. *Stickoxydschwefligsaures Kaliumbaryum.* $K_2Ba(SN_2O_5)_2$. — Man fällt eine konz., bei 0° bereitete Lsg. von $K_2SN_2O_5$, vorteilhaft nach Zusatz von wenig NH_3, mit $BaCl_2$. — Anfangs flockiger Nd., bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein sandiges Pulver. Klar löslich in viel W., die Lsg. scheidet allmählich $BaSO_4$ ab. Beim Erhitzen für sich und mit W. verhält es sich wie die K-Verb. (vgl. Bd. II, 1, 82). Hantzsch (*Ber.* 27, (1894) 3271).

	Berechnet.	Hantzsch. Gefunden.
K	15.75	15.56
Ba	27.67	27.51
N_2O	17.77	17.66

F. $KNO_3,2BaSO_4$. (*Nach* Silberberger $NO_3Ba.SO_4.Ba.SO_4K$). — Man gibt zu einer konz. Lsg. von 3 bis 6 g K_2SO_4 und 2 g KNO_3 eine solche von 4.5 g $BaSO_4$, saugt den ausfallenden Nd. ab und trocknet ihn auf Thon über H_2SO_4. Weiß, zersetzlich, ll. in konz. H_2SO_4. Silberberger (*Monatsh.* 25, (1904) 231).

		Silberberger. Mit 3 g K_2SO_4	Silberberger. Mit 6 g K_2SO_4
K	6.89	7.28	7.04
Ba	48.31	47.86	47.77
SO_4	33.86	32.99	34.46
NO_3	10.93	11.00	10.57
$KNO_3,2BaSO_4$	99.99	99.13	99.84

G. $KCl,3BaSO_4$. (*Nach* SILBERBERGER $ClBa.SO_4.Ba.SO_4.Ba.SO_4K$). — 1. Man fügt zu einer konz. Lsg. von 3 g K_2SO_4 und 3 g KCl in der Kälte eine solche von 4.2 g $BaCl_2$. — 2. Man verfährt in gleicher Weise unter Anwendung von 6 g K_2SO_4, 9 g KCl und 4 g $BaCl_2$. — Weißer Nd., welcher abgesaugt und auf Thon über H_2SO_4 getrocknet wird. SILBERBERGER (*Monatsh.* 25, (1904) 233).

		SILBERBERGER.			
		nach 1)		nach 2)	
K	5.09	4.86	4.83	5.21	5.10
Ba	53.18	52.63	52.81	52.82	52.94
SO_4	37.18	38.01	37.94	37.64	
Cl	4.57	4.62		4.26	
$KCl,3BaSO_4$	100.02	100.13		99.02	

H. $Cl(HO)_2Ba_{12}K_3(NS_2O_7)_8,7H_2O$, *aufzufassen als* $BaCl_2, 2Ba(OH)_2$, $Ba_3(NS_2O_7)_2,2K_3Ba_9(NS_2O_7)_7,14H_2O$. — Durch Zugabe einer überschüssigen, mäßig verd. Lsg. von $BaCl_2$ zu einer Lsg. von $K_5H(NS_2O_7)_2$. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 565).

	Berechnet.	DIVERS u. HAGA. Gefunden.
K	3.37	3.24
Ba	47.29	47.73
S	14.73	14.67
Cl	1.02	0.96

J. *Kaliumbaryumorthophosphat.* $KBaPO_4$. a) *Wasserfrei.* — Erhitzt man $Ba_2P_2O_7$ mit einem großen Ueberschuß von K_2SO_4 auf Silberschmelzhitze, so erhält man nur $BaSO_4$ und K_3PO_4; steigert man aber die Temp. auf 1400° bis 1500°, so verwandelt sich ein Teil in eine Doppelverbindung, die jedoch nicht frei von $BaSO_4$ erhalten werden konnte. GRANDEAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 205). — Glüht man ein Gemisch gleicher Mol. K_2CO_3 und $Ba_2P_2O_7$, so entsteht $KBaPO_4$, welches sich aber beim Auswaschen mit h. W. angeblich meist zersetzt, so daß der Rückstand nur noch 1.55% K_2O enthält. H. ROSE (*Pogg.* 77, 294; *J. B.* 1849, 232). Die folgende Angabe ist hiermit nicht vereinbar: $KBaPO_4$ entsteht durch Auflösen von BaO in geschmolzenem K_3PO_4 im geeigneten Mengenverhältnis (bei Anwendung von zu viel BaO entsteht nur $Ba_2P_2O_7$), langsames Abkühlen der Schmelze und Ausziehen mit Wasser. Durchsichtige Dendriten, auf polarisiertes Licht einwirkend. OUVRARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] 16, (1889) 297; auch *Compt. rend.* 106, (1888) 1599).

		OUVRARD.	
K_2O	17.39	17.18	17.02
BaO	56.24	56 36	55.90
P_2O_5	26.27	26.24	26.15
$KBaPO_4$	100.00	99.78	99.07

b) *Mit* 10 *Mol.* H_2O. — Man vermischt eine Lsg. von wenig $Ba(OH)_2$ in viel wss. Kaliumsilikat mit einer Lsg. von wenig K_3PO_4, gleichfalls in viel wss. Kaliumsilikat in der Siedehitze; die anfänglich entstehende Trübung verschwindet wieder und man erhält beim Abkühlen durchsichtige Würfel, die schnell mit k. W. zu waschen und zwischen Papier zu trocknen sind. — Ohne Einw. auf das polarisierte Licht. Verwittert an der Luft. DE SCHULTEN (*Bull. soc. chim.* [2] 39, (1883) 500; *Compt. rend.* 96, (1883) 706).

		DE SCHULTEN.
K_2O	10.4	9.1 (Diff.)
BaO	34.0	35.1
P_2O_5	15.7	16.5
H_2O	39.9	39.3
$KBaPO_4,10H_2O$	100.0	100.0

K. *Kaliumbaryumdimetaphosphat.* $K_2Ba(P_2O_6)_2,4H_2O$. — Aus sehr verd. Lsgg. von $K_2(PO_3)_2$ und $BaCl_2$; bei Anwendung konzentrierterer Lsgg. entsteht das reine Ba-Salz. — Feine Nadeln, verliert in schwacher Glühhitze das Kristallwasser, ohne seine Konstitution zu ändern, da es bei der Digestion mit

Alkalikarbonat wieder Alkalidimetaphosphat gibt. Bei heller Rotglut schmilzt es zu einer klaren M., die bei schnellem Erkalten ein Glas, bei langsamem Tetrametaphosphat ergibt. GLATZEL (*Dissert. Würzburg* **1880**).

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.	
K	12.93	13.04	
Ba	22.72	22.54	22.63
P	20.56	20.49	
H_2O	11.94	12.09	

L. *Kaliumbaryumtrimetaphosphat.* $KBaP_3O_9,H_2O$. — 1. Man digeriert $Ba_3(P_3O_9)_2$ mit der zum Ausfällen der Hälfte des Ba erforderlichen Menge von K_2SO_4. — 2. Man fällt aus der Lsg. von $NaBaP_3O_9,4H_2O$ die Hälfte des Ba mittels K_2SO_4. — Mikroskopische, dünne, schiefe Tafeln, die bei Rotglut zu einer milchweißen M. zusammensintern, welche in HCl löslich ist. Viel weniger l. in W. als die analoge Ba-NH_4- und Ba-Na-Verb. LINDBOM (*Lunds Univers. Årsskrift* **1874**, Nr. 10, 22).

		LINDBOM (Mittel).
K_2O	10.93	10.98
2BaO	35.49	35.28
$3P_2O_5$	49.40	49.66
$2H_2O$	4.18	4.53
$KBaP_3O_9,H_2O$	100.00	100.45

M. *Kaliumbaryumkarbonat.* $K_2Ba(CO_3)_2$. — Durch Zusammenschmelzen der Komponenten. Einachsig negativ, leicht spaltbar, Achse senkrecht auf den Spaltungsflächen. Unveränderlich an der Luft; Erstarrungspunkt 800°. Zersetzt sich oberhalb des Schmp. unter Verlust von CO_2. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **118**, (1894) 415).

N. *Kaliumbaryumtartrat.* $K_2Ba(H_4C_4O_6)_2,2H_2O$. — Beim Vermischen einer Lsg. von $KH_5C_4O_6$ mit einer solchen von $Ba(OH)_2$ erhält man keinen Nd. THÉNARD (*Ann. Chim. Phys.* **38**, (1801) 30); beim Abdampfen der klaren Lsg. erhält man jedoch ein neutrales, pulveriges, in W. wl. Doppelsalz. DULK (*Schw.* **64**, (1832) 180, 193; *Auszug Ann.* **2**, (1832) 39).

	Berechnet von GMELIN.		DULK.
K_2O	94.4	17.24	17.00
BaO	153.2	27.98	27.50
$2H_4C_4O_6$	264	48.21	
$2H_2O$	36	6.57	5.42
$K_2Ba(H_4C_4O_6)_2,2H_2O$	547.6	100.00	

Baryum und Rubidium.

A. *Rubidiumbaryumdithionat.* $Rb_4Ba(S_2O_6)_3,H_2O$. — Entsteht immer, wenn man eine Lsg. von Rb_2SO_4 mit überschüssigem BaS_2O_6 behandelt, filtriert und eindampft. Mehrfach aus h. W. umzukristallisieren. Büschelförmig gruppierte, miteinander verfilzte, feine weiße Nädelchen; doppelbrechend. In h. W. leichter löslich als in k. W., die Lsg. ist leicht übersättigt und kristallisiert dann plötzlich. In 10 ccm W. lösen sich bei 15° 1.034 g des Salzes; überschüssiges BaS_2O_6 vermehrt, überschüssiges $Rb_2S_2O_6$ verringert die Löslichkeit. BODLÄNDER (*Chem. Ztg.* **1890**, 1140).

		BODLÄNDER.	
$BaSO_4$	23.87	24.03	23.99
$2Rb_2SO_4$	54 62	54.51	54.56 (Diff.)
$3SO_2 + 1H_2O$	21.51	21.46	21.45
$Rb_4Ba(S_2O_6)_3,H_2O$	100.00	100.00	100.00

Baryum und Natrium.

Uebersicht: A. Natriumbaryumdithionat. $Na_2Ba(S_2O_6)_2,4H_2O$, S. 121. — B. Natriumbaryumnitrilosulfat, S. 121. — C. Natriumbaryumimidosulfat, $Na_8Ba_{11}N_{10}(SO_3)_{20},13H_2O$, S. 121. — D. Natriumbaryumhydroxylamindisulfat, S. 121. — E. NaFl,BaFl, S. 122. — F. NaCl,BaCl, S. 122. — G. NaBr,BaBr, S. 122. — H. NaJ,BaJ, S. 122. — J. Natriumbaryumorthophosphat. $NaBaPO_4$, S. 122. — K. Natriumbaryumpyrophosphat. $Na_4Ba_4(P_2O_7)_3$, S. 123. — L. Natriumbaryumdimetaphosphat. $Na_2Ba(P_2O_6)_2,4H_2O$, S. 123. — M. Natriumbaryumtrimetaphosphat. $NaBaP_3O_9,4H_2O$, S. 123. — N. Natriumbaryumtrimetaphosphimat. $NaBaP_3N_3O_6H_3,1.5(?)H_2O$, S. 124. — O. Natriumbaryumkarbonat. $Na_2Ba(CO_3)_2$, S. 124. — P. Natriumbaryumtartrat. $Na_2Ba(H_4C_4O_6)_2,2H_2O$, S. 124. — Q. Kaliumnatriumbaryumkarbonat. $KNaBa(CO_3)_2$, S. 124.

A. *Natriumbaryumdithionat.* $Na_2Ba(S_2O_6)_2,4H_2O$. — Aus der Lsg. gleicher Mol. der Komponenten kristallisiert anfangs nur das Baryumsalz, darauf erscheinen Kristalle der Doppelverbindung, welche abgerundete Flächen zeigen. Luftbeständig, zerfällt beim Umkristallisieren. KRAUT (*Ann.* **118**, 95; *J. B.* **1861**, 118). Wird später von KRAUT (*Ann.* **250**, 255; *J. B.* **1889**, 383) als isomorphe Mischung betrachtet. SCHIFF (*Ann.* **105**, (1858) 240) erhielt die gleiche Verb. mit 6 Mol. H_2O, was von KRAUT bezweifelt wird. WIMMER (vgl. 6. Aufl. Bd. II, 1, S. 922) erhielt in KRAUT's Labor. nur Mischkristalle der Komponenten.

			KRAUT.
$BaSO_4$	233	40.52	42.26
Na_2SO_4	142	24.69	23.32
$2SO_2$	128	22.26	22.11
$4H_2O$	72	12.53	12.31
$Na_2Ba(S_2O_6)_2,4H_2O$	575	100.00	100.00

B. *Natriumbaryumnitrilosulfat.* — Man löst $N(SO_3Na)_3$ in einer konz. Lsg. von $BaCl_2$, welche mittels NH_3 schwach alkal. gemacht ist. Flockiger Nd., welcher beim Stehen dicht und kristallinisch wird. Wl. in W. und so unbeständig, daß keine Analyse vorgenommen wurde. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 79, (1901) 1099).

C. *Natriumbaryumimidosulfat.* $Na_8Ba_{11}N_{10}(SO_3)_{20},13H_2O$. — Man fügt unter beständigem Rühren langsam eine verd. Lsg. von $BaCl_2$ zu einer überschüssigen Lsg. von $Na_3N(SO_3)_2$. Kristallinischer Nd., wl. in Wasser. Reagiert gegen Lackmus alkal. Ll. in HCl und HNO_3, weitgehend, aber nicht völlig zersetzlich durch Ammoniumkarbonat. Enthält W., verliert aber bei 120° nur wenig an Gewicht. Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen auf höhere Temp. unter B. von $BaSO_4$. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 967).

	Berechnet.	DIVERS u. HAGA. Gefunden.			
Na	5.02	5.26	4.93		5.25
Ba	41.12	40.05	41.17	40.76	40.88
S	17.46			17.54	17.56

Die gef. Werte von vier verschiedenen Darstellungen herrührend.

D. *Natriumbaryumhydroxylamindisulfat.* a) $Na_{15}Ba_{18}(NS_2O_7)_{17},24H_2O$. — Man fällt eine Lsg. von 3 Mol. $Na_3(NS_2O_7)$ und 3 Mol. $Na_2H(NS_2O_7)$ mit einer verd. Lsg. von 1 Mol. $BaCl_2$; fügt man letztere allmählich hinzu, so bewirkt die Zugabe der ersten Hälfte keinen Nd., bei weiterer Zugabe wird die Lsg. schnell dick, später undurchsichtig und gelatinös. Nach einiger Zeit trennt sie sich in eine Flüssigkeit und einen pulverigen Nd. Dieser gibt beim Trocknen eine hornartige M., die gepulvert und im Exsikkator entwässert wird. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 560).

	Berechnet.	DIVERS u. HAGA. Gefunden.	
Ba	38.10	38.01	38.36
Na	5.33	5.25	
S	16.81	16.72	

b) $Na_3Ba_6(NS_2O_7)_5,7H_2O$. — Man fügt zu einer konz. Lsg. von 1 Mol. $Na_3(NS_2O_7)$ eine solche von 1 Mol. $BaCl_2$ oder auch von $Ba(OH)_2$. Der

Nd. ist nur wenig auszuwaschen. Verliert bei 120° nur ein Drittel seines Wassergehaltes. DIVERS u. HAGA.

	Berechnet.	DIVERS u. HAGA. gefällt mit $BaCl_2$ Gefunden.	DIVERS u. HAGA. gefällt mit $Ba(OH)_2$ Gefunden.
Na	3.51	3.60	3.44
Ba	41.79	42.02	42.24
S	16.27	15.69	15.97

c) $Na_3Ba_9(NS_2O_7)_7,7H_2O$. — Man fällt eine Lsg. gleicher Mol. von $BaCl_2$ und $Na_2H(NS_2O_7)$ mit $Ba(OH)_2$. DIVERS u. HAGA.

	Berechnet.	DIVERS u. HAGA. Gefunden.	
Na	2.50	2.40	2.47
Ba	44.71	44.70	44.18
S	16.24	15.83	

E. *Natriumfluorid-Baryumsubfluorid.* NaFl,BaFl. — Darst. und Eigenschaften analog der entsprechenden Cl-Verbindung. GUNTZ.

	Berechnet.	GUNTZ. Gefunden.	
Na	11.61	10.42	
Ba	69.20	68.15	68.09

F. *Natriumchlorid-Baryumsubchlorid.* NaCl,BaCl. — 1. Entsteht bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches von NaCl und $BaCl_2$. — 2. Man erhitzt in einem verschlossenen eisernen Tiegel zwei At. Na mit 1 Mol. $BaCl_2$ auf 1000°. Beim Oeffnen des Tiegels zeigt sich eine weißgraue M., die von unverbrauchtem Na bedeckt ist. Dieselbe entwickelt mit W. Wasserstoff; beim Erhitzen auf 700° verflüchtigt sich Na und es hinterbleibt $BaCl_2$. GUNTZ (*Compt. rend.* **136**, (1903) 749; *Bull. soc. chim.* [3] **29**. (1903) 490; *Ann. Chim. Phys.* [8] **4**, (1905) 5).

	Berechnet.	GUNTZ. Gefunden.	
Ba	59.40	60.12	60.28
Cl	30.65	31.02	31.02

G. *Natriumbromid-Baryumsubbromid.* NaBr,BaBr. — Darst. und Eigenschaften analog der Cl-Verbindung. GUNTZ.

	Berechnet.	GUNTZ. Gefunden.	
Ba	42.89	42.11	42.21
Br	49.92	50.68	

H. *Natriumjodid-Baryumsubjodid.* NaJ,BaJ. — Na und BaJ_2 reagieren bei 400° bis 600° noch nicht, wohl aber bei 800° bis 1000°. — Eigenschaften analog der entsprechenden Cl-Verbindung. GUNTZ.

		GUNTZ.		
Na	5.56	5.71		
Ba	33.18	32.72	32.60	33.31
J	61.26	61.28	60.68	
NaJ,BaJ	100.00	99.71		

J. *Natriumbaryumorthophosphat.* $NaBaPO_4$. a) *Wasserfrei.* — Eine Mischung der Lsgg. von $BaCl_2$ und Na_2HPO_4 reagiert sauer gegen Phenolphtalein; die Rk. wird auf Zusatz von wenig $Ba(OH)_2$-Lsg. alkalisch, jedoch bei einigem Stehen wieder sauer. Setzt man nun so lange $Ba(OH)_2$ hinzu, bis die Rk. auch nach langem Stehen alkalisch bleibt, wäscht den Nd. gut aus und trocknet ihn bei 120 bis 130°, so besitzt er die Zus. $NaBaPO_4$. Durch direkte Einw. von $Ba(OH)_2$ auf Na_2HPO_4 dargestellt, enthält die Verb. etwas zu wenig Na_2O (10 bis 11% statt 12.2%). — U. Mk. runde Körner, die auch bei starker Vergrößerung keine Kristallflächen zeigen. Kaltes W. ist ohne Einw., h. W. entzieht Na_2O. VILLIER (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1103).

Schmilzt man gleiche Mol. Na_2CO_3 und $Ba_2P_2O_7$, so bildet sich wohl Orthophosphat, doch wird die Schmelze durch W. derart zersetzt, daß der Rückstand nur 7 % Na_2O enthält. H. Rose (*Pogg.* **77**, 295; *J. B.* **1849**, 232). Eine Schmelze von 1 T. BaO und 2 T. Na_2HPO_4 erstarrt zu einem klaren Glase. Guyton-Morveau. $(NH_4)NaHPO_4$ löst vor dem Lötrohr auf Kohle BaO nach anfänglichem Schäumen zu einem klaren Glase, welches bei geringem Gehalt an BaO beim Erkalten klar bleibt, bei größerem stellenweise milchweiß wird, bei noch höherem schmelzweiß wird. Berzelius. — Ueber die gleichzeitige Einw. von $Ba(OH)_2$ und NaOH in wss. Lsg. auf H_3PO_4 vgl. Berthelot (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1517; *Ann. Chim. Phys.* [7] 25, (1902) 157; *C.-B.* **1901**, II, 261). Ueber die Wechselwirkung zwischen H_3PO_4, Alkaliphosphat und $BaCl_2$ vgl. Berthelot (*Compt. rend.* **133**, (1901) 5; *Ann. Chim. Phys.* [7] 25, (1902) 176; *C.-B.* **1901**, II, 388). Vgl. auch Quartaroli (*Gazz. chim. ital.* **35**, II, 290; *C.-B.* **1905**, II, 1221).

		Villier.	
Na_2O	12.16	11.44	11.54
BaO	60.00	60.81	60.60
P_2O_5	27.84	28.08	27.72
$NaBaPO_4$	100.00	100.33	99.86

b) *Mit* 9 *oder* 10 *Mol.* H_2O. — Wird dargestellt wie die analoge K-Verbindung (vgl. S. 119). De Schulten (*Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 501; *Compt. rend.* **96**, (1883) 706). — Bildungswärme des gefällten, kristallinischen Prod.: 50.80 Kal. Joly (*Compt. rend.* **104**, 1702; *J. B.* **1887**, 245). Reguläre Tetraeder, an der Luft verwitternd, meist etwa 2 % SiO_2 enthaltend. De Schulten.

Entwässert.		De Schulten.
Na_2O	12.2	13.1
BaO	60.0	60.7
P_2O_5	27.8	26.2
$NaBaPO_4$	100.0	100.0

Verlor beim Entwässern 40.7 % H_2O; ber. für 10 Mol. 41.4 %. De Schulten. Nach Joly enthält die Verb. nur 9 Mol. H_2O.

K. *Natriumbaryumpyrophosphat.* $Na_4Ba_4(P_2O_7)_3$. a) *Wasserfrei.* — Man schmilzt ein g-Mol. $(NH_4)NaHPO_4,4H_2O$ mit einem g-Mol. eines Ba-Salzes zusammen und rührt die klare Schmelze während des Abkühlens heftig. Die Verb. kristallisiert hierbei in langen Säulen. Ll. in h. HCl oder HNO_3. Tammann (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 469).

		Tammann.
Na	10.68	10.22 (Diff.)
Ba	52.67	53.22
P_2O_5	36.65	36.56
$Na_4Ba_4(P_2O_7)_3$	100.00	100.00

b) *Wasserhaltig.* — Setzt man $BaCl_2$ allmählich zu einer sd. Lsg. von $Na_4P_2O_7$, jedoch so, daß die Fl. noch alkal. bleibt, so scheidet sich ein amorpher Nd. ab. — Unl. in einer Lsg. von $Na_4P_2O_7$, ll. in HNO_3 und HCl. Enthielt im Mittel 57.52 % BaO, 3.54 % Na_2O, 7.12 % H_2O, also 1 Mol. Na_2O auf 6 Mol. BaO. Baer (*Pogg.* **75**, 152; *J. B.* **1847** u. **1848**, 348).

L. *Natriumbaryumdimetaphosphat.* $Na_2Ba(P_2O_6)_2,4H_2O$. — In Darst. und Eigenschaften der analogen K-Ba-Verbindung (vgl. S. 119) vollkommen gleichend, nur gibt es auch bei langsamem Erkalten der Schmelze stets ein amorphes Glas. Glatzel (*Dissert. Würzburg*, **1880**).

	Berechnet.	Glatzel. Gefunden.
Na	8.06	8.21
Ba	23.99	23.87
P	21.72	21.63
H_2O	12.61	12.72

M. *Natriumbaryumtrimetaphosphat.* $NaBaP_3O_9,4H_2O$. — Kristallisiert aus den gemischten Lsgg. von 2 bis 3 T. $Na_3(PO_3)_3$ und 1 T. $BaCl_2$ in schönen, sternförmigen Gruppen, Fleitmann u. Henneberg (*Ann.* **65**, 314; *J. B.* **1847** u. **1848**, 358), in kleinen, schiefen, deutlich ausgebildeten Säulen, Lindbom, leichter löslich in W. als Baryumtrimetaphosphat (S. 90). Die Kristalle verwittern an der Luft, Lindbom; sie verlieren im Wasserbade 9.86 % H_2O;

ber. für 2.5 Mol. 9.59 %, bei stärkerem Erhitzen verlieren sie ohne sich aufzublähen die übrigen 1.5 Mol., nämlich 5.58 %, ber. 5.76 %. Das geschmolzene Salz ist noch in Säuren l., nach dem Glühen hat es jedoch diese Fähigkeit verloren. FLEITMANN u. HENNEBERG. Das schwach geglühte Salz löst sich erst nach langem Kochen in HCl, das bei Rotglut zu einem klaren Glase geschmolzene löst sich leicht. LINDBOM (*Lunds. Univers. Årsskrift* **1874**, Nr. 10. 21).

Geschmolzen.			FLEITMANN u. HENNEBERG.
Na_2O	31	7.75	7.58
BaO	153.2	38.28	38.75
P_2O_5	216	53.97	54.03
$NaBa(PO_3)_3$	400.2	100.00	100.36

	Ber. FLEITMANN u. HENNEBERG.	LINDBOM. (Mittel)	FLEITMANN u. HENNEBERG.
Na_2O	6.57	6.03	
BaO	32.44	32.63	
P_2O_5	45.64	45.68	
H_2O	15.25	15.39	15.41 (Mittel)
$NaBa(PO_3)_3,4H_2O$	100.00	99.73	

N. *Natriumbaryumtrimetaphosphimat.* $NaBaP_3N_3O_6H_3,1\frac{1}{2}$ (?) H_2O. — 1. Fällt man das analoge Ba-Salz in der Kälte bei Ggw. von Na-Salzen, so wandelt es sich mit der Zeit in diese Verb. um; diese Verwandlung vollzieht sich sofort beim (2.) Umkristallisieren des Ba-Salzes in NaCl-Lsg. oder beim (3.) Fällen in h. Lsg. bei Ggw. von Na-Salzen. Man zersetzt z. B. eine ätherische Lsg. von Chloronitrid (1 Mol.) mit einer Lsg. von Baryumacetat (1 Mol.) und Natriumacetat (9 Mol.). Reißt beim Ausfällen $BaCl_2$ mit (vgl. Anal. 1) und 2); bei Anal. 3) wurde das mitgerissene $BaCl_2$ in Rechnung gezogen). — Schweres Kristallpulver; u. Mk. kugelige Aggregate aus rhomboedrischen Kristallen, die nur selten isoliert auftreten. Fast unl. in Wasser. Verliert bei 100° kaum an Gewicht. STOKES (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 645).

	Berechnet.	STOKES. Gefunden. nach 1)	nach 2)	nach 3)
Na	5.47		5.56	5.53
Ba	32.56	35.67	34.22	32.86
P	22.09	21.50	21.86	21.99
N	9.99	9.91		
H	1.43			1.32

O. *Natriumbaryumkarbonat.* $Na_2Ba(CO_3)_2$ — Analog $K_2Ba(CO_3)_2$ (S. 120). Erstarrungstemp. 740°. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **118**, (1894) 415).

P. *Natriumbaryumtartrat.* $Na_2Ba(H_4C_4O_6)_2,2H_2O$. — Fällt beim Vermischen der wss. Lsgg. von $KNaH_4C_4O_6$ und $BaCl_2$ aus, während KCl in Lsg. bleibt. Bei größerer Verd. erscheint der Nd. erst nach einiger Zeit in Form von Nadeln. Wl. in W., leichter löslich in wss. $KNaH_4C_4O_6$. KAISER (*Repert.* **22**, 257); DULK (*Schw.* **64**, 180, 193; *Ausz. Ann.* **2**, (1832) 39).

	Berechnet von GMELIN.		DULK.
Na_2O	62.4	12.11	11.82
BaO	153.2	29.71	29.34
$2H_4C_4O_6$	264	51.20	53.02
$2H_2O$	36	6.98	5.82
$Na_2Ba(H_4C_4O_6)_2,2H_2O$	515.6	100.00	100.00

Q. *Kaliumnatriumbaryumkarbonat.* $KNaBa(CO_3)_2$. — Analog K_2CO_3, $BaCO_3$. (S. 120). Erstarrungspunkt 780°. LE CHATELIER.

Fritz Ephraim.

STRONTIUM.

Alte, grundlegende Arbeiten über das Strontium:

HOPE. *Account of a mineral from Strontian; Trans. Roy. Soc. Edinburgh* **4**, (1792) 3.
KLAPROTH. *Crell Ann.* **1793**, 2, 189 und **1794**, 1, 99.
KIRWAN. *Crell Ann.* **1795**, 2, 119, 205.
VAUQUELIN. *Ann. Chim.* **29**, (1799) 270; *Scher. J.* **3**, (1800) 652.
STROMEYER. *Schw.* **19**, (1817) 229; *Gilb.* **54**, (1816) 245.

A. Geschichte. — Bei Strontian wurde im Jahre 1787 ein Mineral ($SrCO_3$) entdeckt, welches für $BaCO_3$ angesehen wurde. Drei Jahre darauf äußerte CRAWFORD die Vermutung, daß dieses Mineral eine von BaO verschiedene „Erde" enthalte, was 1792 von HOPE, 1793 von KLAPROTH bestätigt wurde. Metallisches Sr wurde im Jahre 1808 von H. DAVY dargestellt.

B. Vorkommen. — Als erste Quelle des irdischen Vorkommens der Sr-Verbb. sind die Urgesteine anzusehen. DIEULAFAIT (*Compt. rend.* **87**, 934; *J. B.* **1878**, 1199). — Hauptsächliches Vorkommen als Strontianit, $SrCO_3$ und als Cölestin, $SrSO_4$. Der Bromlit enthält neben $BaCO_3$ und $CaCO_3$ noch 6.6 % $SrCO_3$. JOHNSTON (*Dana's Syst.* 6. Aufl., S. 286). Der Calciostrontianit ist eine isomorphe Mischung von $CaCO_3$ und $SrCO_3$. Fast alle Arragonite sind Sr-haltig, CREDNER (*J. prakt. Chem.* [2] **2**, (1870) 292); GRANDEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, (1863) 158); im Arragonit von Thurnberg z. B. finden sich 2.2 % $SrCO_3$, RIEGEL (*Jahrb. prakt. Pharm.* **23**, 348), im Mossottit sind sogar 7 % vorhanden. DE LUCA (*Cimento* **7**, 453; *Dana's Syst.* 281). Der Barytocölestin besteht aus einer isomorphen Mischung von $BaSO_4$ und $SrSO_4$. Häufig enthält auch Schwerspat Sr, nach GRANDEAU ferner auch Gips. Brewsterit enthält gegen 9 % Sr als Silikat, Oellacherit enthält Spuren von Sr. — Ueber die außerordentliche Verbreitung des Sr in den Silikatgesteinen vgl. HILLEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 81; *J. B.* **1894**, 584). — Spektralanalytisch nachweisbar ist Sr im Silurkalk von Prag, im Wellenkalk von Heidelberg, im Liaskalk von Baden und in englischer Kreide, jedoch nicht in jedem Kalkstein. KIRCHHOFF u. BUNSEN (*Pogg.* **110**, 179; *J. B.* **1860**, 598). Der Nachweis in Marmor, Kalkspat, Kreide, Dolomiten und Kalksteinen gelingt jedoch, wenn man diese nach dem Brennen mit W. auszieht, wobei Sr (und Ba) in relativ größerer Menge in Lsg. gehen. ENGELBACH (*Ann.* **123**, 255; *J. B.* **1862**, 588). Auch STAS (*Atomgew. u. Proport.* 38) fand Sr in vielen Marmorarten. — In der

Sonne. LOCKYER (*Proc. Roy. Soc.* 27, 279; *Compt. rend.* **86**, **317**; *J. B.* **1878**, 185).

In Soolquellen und Mineralwässern, z. B. in dem von Karlsbad, von Königswart, von Kaiser-Franzensbrunn und in der Salzquelle von Eger. BERZELIUS (*Gilb.* 74, (1823) 145 u. 290; *Pogg.* 4, (1825) 250). Ein Liter der Soole von Dürkheim enthält 19.5 mg $SrSO_4$ sowie 8.1 mg $SrCl_2$; ein Liter der Soolmutterlauge von Theodorshall (Kreuznach) enthält 2.86 g $SrCl_2$; ein Liter W. der Therme Ungemach in Baden-Baden enthält 2.3 mg $SrSO_4$, auch der Sprudel von Soden, der Kochbrunnen von Wiesbaden, überhaupt die Mehrzahl der Soolwässer sind strontiumhaltig. BUNSEN u. KIRCHHOFF (*Pogg.* **113**, 358; *J. B.* **1861**, 1092). Im Mineralwasser von Bilin, REUSS, Ems, GMELIN, Kissingen, KASTNER, Marienbad, STEINMANN, Pyrmont, BRANDES, Selters, O. HENRY, Schinznach, DIEULAFAIT, Contrexeville, DIEULAFAIT, und in sehr vielen anderen wurde Sr nachgewiesen. — Das Brunnenwasser von Bristol, HERAPATH (*Chem. Soc. Quart. J.* 5, 193; *J. B.* **1852**, 361), das W. der Themse und anderes W. Londons, A. u. F. DUPRÉ (*Phil. Mag.* [4] **20**, **373**; *J. B.* **1860**, 118), sind Sr-haltig. — Im Seewasser direkt nachweisbar, FORCHHAMMER (*Om Sövandets Bestanddel. Kopenhagen* **1859**, 14); BUNSEN u. KIRCHHOFF (*Pogg.* **110**, 179; *J. B.* **1860**, 598), in Form von $SrSO_4$ und $SrCO_3$, DIEULAFAIT (*Compt. rend.* **84**, 1303; *J. B.* **1877**, 1370); geht von da in die Muschelschalen, DIEULAFAIT, und in den Kesselstein der transatlantischen Dampfer, FORCHHAMMER, über. Das Steinsalz der Saline St.-Nicolas-Varangéville (Meurthe), sowie der dort vorkommende Glauberit und andere Prodd. enthalten Spuren von Strontium. GRANDEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, (1863) 190). — In der Asche von Fucus vesiculosus. FORCHHAMMER.

C. Verarbeitung der Rohmaterialien. — Im allgemeinen gelten die gleichen Angaben, welche für die Verarbeitung der Ba-Mineralien gemacht sind. Im speziellen sind zur Verarbeitung von Sr-Materialien die folgenden Methoden die wichtigsten: a) *Verarbeitung von* $SrCO_3$. Analog dem Verfahren zur Gewinnung von BaO nach FRANK (*D. R.-P.* 135330 (1901)); nach dem Verfahren von SCHULZE (*D. R.-P.* 108599 (1899)); nach demjenigen von LEPLAY (*D. R.-P.* 28757 (1883)) sowie von SCHNEIDER (*D. R.-P.* 44010 (1887)); (vgl. S. 2).

b) *Verarbeitung von Cölestin oder künstlichem* $SrSO_4$. — Nach den Verfahren von SCHULZE (*D. R.-P.* 177613 (1904)); von MACTEAR; von KOLB; von LIEBER; von KONTHER; von ZIOMCZYNSKI; von D'HEUREUSE. Vgl. S. 2 ff. — Die Verfahren, welche speziell für Sr, weniger für Ba Anwendung gefunden haben, sind die folgenden: 1. Behandelt man $SrSO_4$ bei Ggw. von etwas W. und Alkalikarbonat mit CO_2 unter einem Druck von acht Atmosphären bei einer Temp. von 175°, so erhält man quantitativ $SrCO_3$. BRESLER (*D. R.-P.* 120317 (1899); *C.-B.* **1901**, I, 1126). Vorteilhaft setzt man noch Salze wie NaCl hinzu, welche lösend auf $SrSO_4$ wirken. BRESLER (*D. R.-P.* 121973 (1899); *C.-B.* **1901**, II, 248). — 2. $SrSO_4$ wird in einer Lsg. von Phenolnatrium mit CO_2 behandelt; das nascierende Na_2CO_3 soll energischer auf $SrSO_4$ wirken. Aus der abfiltrierten Lsg., welche Phenol und Na_2SO_4 enthält, kann mittels Zusatz von CaO das Phenolnatrium regeneriert werden. GÄRTNER (*D. R.-P.* 131566 (1901); *C.-B.* **1902**, I, 1428). — 3. Cölestin wird in gemahlenem Zustande mit Steinkohlenmehl und Kaliummagnesiumsulfat in Tiegeln geglüht. Die verbleibende M., die aus SrS, $Sr(OH)_2$, K_2S und MgO besteht, wird bei Luftabschluß mit W. ausgelaugt, wobei MgO zurückbleibt; die Lsg. wird eingedampft und das Sr mit CO_2 gefällt. GROUVEN (*Z. f. Rübenzucker-Ind.* **11**, 113; *C.-B.* **1883**, 814). — 4. URQUHART u. ROWELL (*D. R.-P.* 26241 (1883); *Ber.* **17**, (Ref.) 121; *J. B.* **1884**, 1737) entfernen aus dem Cölestin zuerst Fe und Al mit H_2SO_4, kochen ihn dann mit einer Lsg. von Na_2SO_4 und Na_2SO_3 und erhitzen das erhaltene Gemenge in einem Ofen mit überschüssigem Na_2CO_3, worauf sie mit W. auslaugen. Durch Digestion des feingepulverten Sulfats mit Ammoniumkarbonat. MEBUS u. DECASTRO (*D. R.-P.* 31668 (1884); *Ber.* **18**, (1885) (Ref.) 393; *J. B.* **1885**, 2077). — Man breitet gemahlenen und befeuchteten

Cölestin auf durchlöcherten Platten aus und treibt ein Gemenge von CO_2 und NH_3 hindurch, wobei $SrCO_3$ und als Nebenprod. $(NH_4)_2SO_4$ erhalten wird. BOLTON (*D. R.-P.* 21588 (1882); *Dingl.* **248**, 249; *J. B.* **1883**, 1626). NIEWERTH (*Dingl.* **251**, 191; *J. B.* **1884**, 1735) glüht Cölestin mit äquivalenten Mengen von Kohle und Brauneisenstein und laugt das gebildete SrO aus. — 5. Durch Glühen von Cölestin mit einer nicht ganz der Berechnung entsprechenden Menge von rohem BaO. LOHSSE (*C.-B.* **1883**, 765).

c) *Verarbeitung von Strontiumsulfid oder -hydrosulfid.* — Durch Umsetzen der Lsg. von SrS mit einer solchen von $Ba(OH)_2$; oder durch Vermischen mit einer h. Lsg. von BaS und Erkaltenlassen; statt des BaS läßt sich auch Na_2S verwenden. — Durch wiederholtes Glühen mit Kohle und Auslaugen. — Durch Umsetzen mit Na_2SO_4 oder $MgSO_4$ und Glühen des ausfallenden $SrSO_4$ mit Kohle sowie darauffolgendes Auslaugen. — Durch Kochen mit der äquivalenten Menge $MgCl_2$ bis zum völligen Entweichen des H_2S und nachheriges Einpressen von CO_2 erhält man $SrCO_3$. — Durch Umsetzung mit gewissen Abfallprodukten der Galmeiverarbeitung. CLAUS (*D. R.-P.* 26481 (1883); *Ber.* **17** (Ref.) 147; *D. R.-P.* 27159 (1883); *Ber.* **17** (Ref.) 242; *Dingl.* **253**, 82; *J. B.* **1884**, 1735). — Beim Einleiten von CO_2 in Lsg. von SrS wird schwefelhaltiges Karbonat gefällt; setzt man jedoch die äquivalente Menge $CaCl_2$ hinzu, so entweicht beim Einleiten von CO_2 in der Siedehitze sämtlicher H_2S. WACKENRODER (*D. R.-P.* 28062 (1883); *Dingl.* **253**, 440; *J. B.* **1884**, 1737). Auch kann man, statt CO_2 einzuleiten, unmittelbar $SrCO_3$ verwenden (vgl. beim Ba, S. 6) WACKENRODER (*D. R.-P.* 36388 (1885); *Ber.* **19**, (1886) 633 (Ref.). — Der mittels Kohle zu SrS reduzierte Cölestin wird mit NaOH zu $Sr(OH)_2$ umgesetzt. TRACHSEL (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, 630; *J. B.* **1886**, 2060); MOODY (*Engl. Pat.* 2259 (1883); *Ber.* **17**, (1884) Ref. 292). — Von den zur Verarbeitung von BaS angegebenen Methoden wurden für Sr besonders empfohlen: Das *D. R.-P.* 137004 (1901) von TAQUET; das *D. R.-P.* 162913 (1904) des KONSORT. F. ELEKTROCHEM. INDUSTRIE; das Verf. von LALANDE; dasjenige von PATTINSON. Vgl. S. 3ff.

d) *Verarbeitung der Rückstände des sog. Strontianverfahrens der Zuckerfabrikation.* — 1. Man erhitzt Strontianrückstände unter einem Druck von 3 bis 10 Atmosphären bei 200° bis 360° mit NH_4Cl oder $(NH_4)_2SO_4$, treibt hierauf die flüchtigen Verbb. ab und laugt den Rückstand aus. PATAKY (*D. R.-P.* 84290 (1893); *J. B.* **1895**, 768). — 2. Der nach mehrfachem Glühen und Auslaugen zurückbleibende Strontianschlamm wird mit Lsg. von NH_4Cl gekocht, wobei sich unter Entw. von NH_3 fast sämtliche Ca- und Sr-Verbb. lösen; in die filtrierte Lsg. leitet man dann das entwichene NH_3 und CO_2, wobei wieder NH_4Cl und ein Gemisch von $CaCO_3$ und $SrCO_3$ entsteht, das geglüht und mit W. extrahiert wird, wobei sich ganz überwiegend das SrO löst. Soll auch das im Schlamm enthaltene $SrSO_4$ verarbeitet werden, so wird derselbe zuerst mit Kohle geglüht. LEVINSOHN u. STRIEGLER (*D. R.-P.* 43344 (1887); *Ber.* **21**, (1888) 459 (Ref.). — 3. Strontiumrückstände werden mit $MgCl_2$ geglüht, wobei sich $SrCl_2$ bildet. Dieses wird mit W. ausgezogen, durch Behandeln des Rückstandes mit CO_2 eine Lauge von $Mg(HCO_3)_2$ bereitet und diese mit dem $SrCl_2$ zu $SrCO_3$ und $MgCl_2$ umgesetzt. GÄRTNER (*D. R.-P.* 150543 (1901); *C.-B.* **1904**, I, 1114). — 4. Man schließt die Rückstände mit HCl auf, wobei SiO_2 und die Oxyde des Fe und Al zurückbleiben und verarbeitet die erhaltene Lauge von $SrCl_2$ weiter. v. LIPPMANN u. LUNGE (*Z. für Rübenzuckerind.* **16**, 9; *C.-B.* **1886**, 220; *J. B.* **1886**, 2062). Schließt man die Rückstände mit HCl von 33% auf, so gehen auch SiO_2, Fe_2O_3 und Al_2O_3 in Lsg. und müssen dann mit Kalk gefällt werden. Dampft man das Filtrat ein, so kristallisiert $SrCl_2$ aus, während $CaCl_2$ in der Mutterlauge bleibt. WENDTLAND (*D. R.-P.* 38013 (1886); *Ber.* **20**, (1887) 122 (Ref.); *J. B.* **1887**, 2557). Werden die Rückstände der zweiten Regeneration nach den üblichen Verfahren verarbeitet, so geben sie kein Sr mehr ab. Man

entzieht ihnen dasselbe (neben Ca) durch Digestion mit Ammoniumkarbonat bei gewöhnlicher Temp. unter Einleiten von CO_2. Kochen der so entstandenen Karbonate mit NH_4Cl, wobei NH_3 und CO_2 entweicht, und Fällung der gelösten Chloride mittels des hierbei zu gewinnenden Ammoniumkarbonats. Hönig (*Oesterr.-Ung. Z. f. Zuckerind. und Landw.* **21**, 931; *C.-B.* **1893**, I, 672). — Ueber Darst. aus dem Schlamm von der Herstellung des $Sr(OH)_2$: Sidersky u. Probst (*D. R.-P.* 22140 (1882); *Dingl.* **249**, 126; *J. B.* **1883**, 1696). Zur Entfernung des Kalks aus den Schlempelaugen preßt man in dieselben soviel CO_2, daß sich die Gesamtalkalität derselben um den Gehalt der dem (vorher ermittelten) Kalk entsprechenden Menge vermindert hat. Der Nd. enthält dann 84 T. $CaCO_3$ und nur 14 T. $SrCO_3$, so daß durch erneutes Einpressen von CO_2 ein viel kalkärmeres $SrCO_3$ gefällt werden kann. Rotten (*D. R.-P.* 36994 (1885); *Ber.* **19**, (1886) 892).

e) *Verarbeitung von Lösungen, welche $MgCl_2$, $NaCl$, $BaCl_2$, $SrCl_2$ und $CaCl_2$ enthalten.* — Nach dem Verfahren von Muck, vgl. beim Baryum, S. 7.

D. Reindarstellung von Strontiumverbindungen. — Zur Reinigung von Baryumverbb. fällt man die Lsg. mit H_2SiFl_6, doch ist dies Verfahren wenig empfehlenswert. Vorteilhafter fällt man das Ba in essigsaurer Lsg. mit K_2CrO_4, jedoch ist auch hier im Filtrat stets noch Ba nachweisbar. Behandelt man die Sulfate mit Ammoniumkarbonat, so wird das $BaSO_4$ nicht verändert, das $SrSO_4$ in $SrCO_3$ übergeführt; aber auch nach dieser Methode enthält es noch Spuren von $BaCO_3$. Noch weniger empfehlenswert ist die Behandlung mit Alkalikarbonat, dem etwas Sulfat zugefügt ist, bessere Resultate als ein Zusatz von Alkalisulfat gibt ein solcher von sehr verd. H_2SO_4. Bei mehrfacher Wiederholung liefern zwar diese Methoden reines Sr-Salz, niemals aber bei der ersten Ausführung. Barthe u. Falières (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 104; *J. B.* **1892**, 691). — Die folgenden Methoden sind zur Gewinnung reinen Materials am empfehlenswertesten: 1. Natürliches $SrCO_3$ oder durch Reduktion von $SrSO_4$ erhaltenes SrS wird mit soviel verd. HCl behandelt, daß sich nicht die ganze Menge löst; darauf läßt man absitzen und fällt aus der abgezogenen Lsg. mittels NH_3 $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$. Das Filtrat wird mit überschüssiger H_2SO_4 gefällt und der Nd. sehr oft mit 1 bis 2 %iger HCl ausgewaschen; hierdurch werden die Mg- und Ca-Verbb. entfernt. Nunmehr wird der Nd. zwei Tage lang unter Umrühren mit einer Lsg. von Alkalikarbonat digeriert, durch Dekantieren gründlich ausgewaschen und mit verd. HNO_3 behandelt. Das in Lsg. gehende $Sr(NO_3)_2$ enthält noch Spuren von $Ba(NO_3)_2$, die folgendermaßen beseitigt werden: Man versetzt je ein Liter der Lsg. mit 200 ccm HCl, D. 1.17, und 2 bis 3 g $SrSO_4$, welches nicht völlig frei von Ba zu sein braucht. Hierin lösen sich zwar erhebliche Mengen des Sr-Salzes, nicht aber das Ba-Salz; man filtriert, dampft zur Trockne, löst in dem dreifachen Gewicht W., filtriert abermals nach 24-stündigem Stehen und läßt das nunmehr reine Salz kristallisieren. Barthe u. Falières. Vgl. auch Cannepin (*Union pharmaceutique*, 15. Mai **1892**, 1); Barthe u. Falières (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 473; *J. B.* **1892**, 692).

2. Man löst 100 g rohes $SrCO_3$ in HCl, behandelt mit überschüssigem $Sr(OH)_2$, filtriert, fällt das vorhandene Pb mittels Cl-Wasser, säuert an, verdünnt auf $^1/_2$ Liter und fällt die Hauptmenge des Ba durch konz. HCl. Die erhaltene Lsg. wird durch eine Mischung von 70 g konz. H_2SO_4 und $^1/_2$ Liter W. gefällt und nach mehrstündigem Stehen durch Dekantieren ausgewaschen. Sodann digeriert man zwei Stunden lang mit $1\,^1/_4$ Liter 10 %iger Ammoniumkarbonatlsg., dekantiert wieder und löst in HNO_3. Diese Lsg. wird auf 1 Liter verd., mit 100 ccm HNO_3 von 66 % versetzt und nach und nach mit 20 ccm verd. H_2SO_4 gefällt. Nach 24-stündigem Stehen filtriert man, fällt wieder mit 10 ccm verd. H_2SO_4, und fährt so fort, bis das ausfallende Sulfat frei von $BaSO_4$ ist. Alsdann dampft man zur Trockne und versetzt die wieder gelöste und bis zur Breikonsistenz eingeengte M. mit 200 bis 300 ccm A., kühlt ab, filtriert, löst wieder, und setzt das Fällen mit A. so oft fort, bis der Calciumgehalt verschwunden ist. Sörensen (*Z. anorg. Chem.* **11**, 305; *J. B.* **1896**, 511).

3. Zur Reinigung für Atomgewichts-Best. erhitzt MARIGNAC (*N. Arch. phys. nat.* 1, 209; *Ann.* **106**, 169; *J. B.* **1858**, 124) käufliches, reines $SrCl_2$ zur Rotglut, kocht die Lsg. des Rückstandes in W. mit wenig (1/10, DUMAS) H_2SO_4 und leitet in das Filtrat gasförmige HCl, wobei $SrCl_2$ auskristallisiert, während $CaCl_2$ gelöst bleibt. Die Kristalle werden mit HCl gewaschen, abgepreßt, wiederum in W. gelöst, mit A. gefällt, gewaschen und getrocknet. Aehnlich verfährt auch DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 191), welcher das $SrCl_2$ noch im HCl-Strome zum Schmelzen erhitzt.

4. Für Spektralbeobachtungen reinigt man käufl. $SrCl_2$ durch Umkristallisieren aus A., fällt die wss. Lsg. in zwei Anteilen mit Ammoniumkarbonat, löst den zweiten Nd. in HNO_3 und entfernt die letzten Spuren von Ca durch Zusammenreiben und Auskochen mit Alkohol. Das so gereinigte $Sr(NO_3)_2$ wird durch Fällen mit Ammoniumkarbonat, Auswaschen und Auflösen des Nd. in HCl in $SrCl_2$ verwandelt. KIRCHHOFF u. BUNSEN (*Pogg.* **110**, 162; *J. B.* **1860**, 598).

5. Die Reinigung von Ca kann durch Behandeln der Nitrate mit HNO_3, D. 1.42 bis 1.46, vorgenommen werden, in welcher $Ca(NO_3)_2$ ll., $Sr(NO_3)_2$ aber unl. ist. RAWSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 113; *J. B.* **1897**, 761). — Das technische Hydroxyd wird gereinigt durch Trocknen, bis es nur noch 1 Mol. H_2O enthält, wobei die Eisenverbb. oxydiert und vorhandenes SrS in farbloses Thiosulfat, Sulfat und Sulfit übergeführt wird. Löst man nun in W., so fällt das durch das CO_2 der Luft gebildete $SrCO_3$ die Eisenverbb. TRACHSEL (*Engl. Pat.* 757 (1885); *D. R.-P.* 36057 (1885); *Ber.* **19**, (1886) 421, 633 (Ref.)).

Da es sich für die Reindarstellung der Sr-Verbindungen als vorteilhaft erweist, die progressive Entfernung des Ba und Ca zu beobachten, so gibt SÖRENSEN für jedes dieser Elemente je drei (im Prinzip nicht neue) Proben mit verschiedenen Empfindlichkeitsgrenzen an, durch deren Anwendung man sich über die ungefähre Menge der noch vorhandenen Verunreinigung informieren kann. — Weiteres vgl. unter *Analytisches*. Sehr ausführliche kritische Nachprüfung der älteren Methoden zur Trennung des Ba und Ca zwecks Reindarstellung von Sr-Salzen vgl. SÖRENSEN.

E. Darstellung des Metalls. — 1. *Auf elektrolytischem Wege.* H. DAVY (und HARE) erhielten Sr durch Elektrolyse von angefeuchtetem $Sr(OH)_2$ oder $SrCl_2$ in ähnlicher Weise wie Ba (vgl. S. 7). BUNSEN u. MATTHIESSEN (*Ann.* **94**, 111; *J. B.* **1855**, 323) elektrolysierten geschmolzenes $SrCl_2$. Man füllt einen Tiegel und auch eine darin befindliche poröse Thonzelle mit wasserfreiem, etwas NH_4Cl enthaltendem $SrCl_2$ derart, daß die Oberfläche des geschmolzenen $SrCl_2$ in der Thonzelle bedeutend höher steht als im Tiegel. Die Thonzelle ist von einem als positiver Pol dienenden Eisenblechzylinder umgeben; in ihren Inhalt taucht, umgeben von einem irdenen Pfeifenstiel, der als negativer Pol dienende Eisendraht, welcher in einen feinen Klaviersaitendraht ausläuft und nur 6 mm aus dem Pfeifenstiel hervorragt. Man regelt das Erhitzen während des Vorganges so, daß sich auf der Oberfläche des $SrCl_2$ in der Thonzelle eine starre Kruste bildet, welche die Vereinigung der aufsteigenden Metallkugeln zu einem Regulus begünstigt und dieselben vor der Berührung mit der Zellenwand schützt. BUNSEN u. MATTHIESSEN. Nach diesem Verfahren, teilweise unter Anbringung einiger Verbesserungen, wurde Sr gewonnen von FREY (*Ann.* **183**, (1876) 367) und LENGYEL (*Mitt. Naturw. Ber. Ungarn* **1898**, 180). Auch das zur Darst. von Sr anwendbare Verf. von FELDMANN, vgl. bei Ba, S. 7, beruht auf ähnlichem Prinzip. Ueber die Arbeitsmethode von BORCHERS u. STOCKEM (*Z. Elektrochem.* 8, 759; *C.-B.* **1902**, II, 1090) welche gleichfalls durch Elektrolyse von geschmolzenem $SrCl_2$ metallisches Sr gewannen, vgl. bei Darst. des Ca. Der Apparat ist so einzurichten, daß das geschmolzene Sr nicht zur Anode gelangen kann. BORCHERS u. STOCKEM.

2. Man stellt durch Erhitzen von Natriumamalgam mit gesättigter Lsg. von $SrCl_2$ Strontiumamalgam her, welches man bei möglichst vollkommenem Luftabschluß wäscht, trocknet und in einem eisernen Tiegel im H-Strome auf mäßige Rotglut erhitzt. FRANZ (*J. prakt. Chem.* **107**, 253; *J. B.* **1869**, 254). Es sei darauf hingewiesen, daß bei dem analogen Verf. zur Darst. des Ba die völlige

Vertreibung des Hg sehr große Schwierigkeiten macht. EPHR. — 3. Nach dem Verf. von MALOVICH (*D. R.-P.* 159632 (1902) und 161428 (1903)), vgl. S. 9. — 4. Durch längeres Erhitzen von SrN_6 auf 140° bis 150°. CURTIUS u. RISSOM (*J. prakt. Chem.* [2] 58, (1898) 286). — 5. Durch Erhitzen von SrH_2 im Vakuum. Das SrH_2 befindet sich in einem kurzen Stahlrohr, das seinerseits in einem mit einer Nickelschicht ausgekleideten Porzellanrohr liegt; die Nickelschicht ist notwendig, um den direkten Angriff des Porzellans durch das Sr zu vermeiden. Das Porzellanrohr ist vorn durch einen Stopfen verschlossen, welcher in einer Durchbohrung ein dünneres, mit W. kalt zu haltendes Stahlrohr trägt; in dieses soll das sich bildende Metall hineindestillieren. Man evakuiert nun, erhitzt schnell auf 600° und dann langsam im Laufe einer Stunde bis auf 1100°, indem man den Druck im Rohr nicht höher als 200 mm werden läßt. Das so erhaltene Metall ist 99%ig; es kann durch nochmalige Destillation noch weiter gereinigt werden. GUNTZ u. ROEDERER (*Bull. soc. chim.* [3] 35, (1906) 508; *Compt. rend.* 142, (1906) 400). — 6. Mg reduziert SrO beim Erhitzen anscheinend vollkommen, wobei sich eine wenig auffällige, ruhig und langsam durch die ganze M. fortwandernde Glüherscheinung zeigt. WINKLER (*Ber.* 23, (1890) 125).

F. Physikalische Eigenschaften. — Nach GUNTZ u. ROEDERER silberweiße, stabförmig prismatische, von einem Mittelpunkt ausstrahlende Kristalle, die sich im Umkreis blumenkohlartig gruppieren. Auch BORCHERS u. STOCKEM beschreiben die Farbe als weiß. Nach den älteren Autoren soll das Sr gefärbt sein, so nach FRANZ schwach gelblich, nach MATTHIESSEN dunkler als Glockenmetall, nach FREY hell messinggelb. Nach BUNSEN u. MATTHIESSEN ist der Strich auf dem Probierstein rein goldgelb und geht während der Oxydation einen Augenblick in kupferrot über. Diese Angaben sind wahrscheinlich unrichtig. EPHR. — Härter als Pb und Ca, BUNSEN u. MATTHIESSEN, weich wie Pb, BORCHERS u. STOCKEM; läßt sich leicht zu dünnen Blättchen ausschlagen, FRANZ, läßt sich leicht auswalzen und zu Draht ziehen. FREY. — D. 2.504 bis 2.58, BUNSEN u. MATTHIESSEN. D. 2.4, FRANZ. — Schmilzt bei mäßiger Rotglut und ist selbst bei Hellrotglut noch nicht flüchtig, FRANZ. Schmilzt bei 800°; bei 950° verdampft es beträchtlich. GUNTZ u. ROEDERER. — Elektrisch positiver als Mg, negativer als Ca und die Alkalimetalle. BUNSEN u. MATTHIESSEN. — Ueber den Durchmesser des Moleküls: JÄGER (*Monatsh.* 8, 498; *J. B.* 1887, 64).

G. Chemisches Verhalten. a) *Gegen Metalloide.* — Verhalten gegen H vgl. SrH_2 S. 134. — An der Luft oxydiert es sich sehr schnell und erhitzt sich zwischen den Fingern. H. DAVY, FRANZ. Es wird an der Luft fast augenblicklich matt, dann gelbbraun, später grau und liefert SrO; in Form von feinem Pulver oder beim Reiben mit einem harten Gegenstand entzündet es sich von selbst und verbrennt zu einem Gemisch von SrO und Sr_3N_2. GUNTZ u. ROEDERER. Beim Erhitzen in trockenem O verbrennt es, BUNSEN u. MATTHIESSEN, unterhalb Rotglut mit ungewöhnlich heller, roter Flamme, wobei das entstehende SrO teilweise schmilzt; SrO_2 bildet sich hierbei nicht. — In k. Cl bleibt es völlig unverändert, beim Erwärmen wird es angegriffen, bei 300° verbrennt es unter Funkensprühen. In Br verbrennt es gleichfalls erst bei 400°, wobei das entstehende $SrBr_2$ schmilzt; ähnlich verläuft die Vereinigung mit J unterhalb Rotglut. — S gibt bei Rotglut SrS. GUNTZ u. ROEDERER. Schon BUNSEN u. MATTHIESSEN beobachteten die lebhafte Verbrennung des Sr in sd. S, Cl, Br und J. — Beim Erhitzen mit P entsteht ein schwarzbraunes Prod., welches mit W. selbstentzündlichen PH_3 liefert. — C gibt bei Kirschrotglut ein graues Prod., das mit W. C_2H_2 entwickelt. GUNTZ u. ROEDERER.

b) *Gegen Metalle.* — Ni gibt beim Erhitzen eine Legierung, die mit Wasser H entwickelt. Sn verbindet sich bei Rotglut unter heftiger Rk., Erglühen und Umherschleudern der Masse. Die Amalgambildung beim Verreiben mit Hg in einer CO_2-Atmosphäre vollzieht sich ruhig und ohne merkliche Erwärmung. — Arsendampf greift bei 450° an unter B. einer

schwärzlichen Verb., welche beim Behandeln mit W. AsH_3 entwickelt und ein dunkelbraunes Pulver hinterläßt. Guntz u. Roederer.

c) *Gegen Verbindungen.* — Auf W. wird Sr stürmisch oxydiert und sinkt dabei unter. — Beim Erhitzen in trockenem CO_2 verbrennt es, Bunsen u. Matthiessen, verbrennt es nicht, sondern wird grau, und das nach einigen Stunden erhaltene Prod. enthält C, SrO und SrC_2. Aehnlich verhält es sich in CO. Guntz u. Roederer. — Verhalten gegen NH_3 vgl. $Sr(NH_3)_6$. Beim Erhitzen in NO_2 verbrennt es bei dunkler Rotglut weniger energisch als in Luft; das Reaktionsprodukt enthält Sr_3N_2. — H_2S reagiert bei Rotglut; das Metall zerfällt dabei nach anfänglichem Aufblähen in ein staubförmiges Prod., welches mit HCl Schwefelwasserstoff entwickelt. — Gasförmige HCl reagiert bei 500° unter starker Wärmeentwicklung. Guntz u. Roederer. — Verd. HCl und verd. H_2SO_4 lösen stürmisch. Konz. H_2SO_4 greift nur langsam an, Bunsen u. Matthiessen, während monohydratische H_2SO_4 schon in der Kälte unter B. von SO_2 und S reagiert, bis sich das Metall mit einer Schicht von $SrSO_4$ überzogen hat. Guntz u. Roederer. — Rauchende HNO_3 ist fast wirkungslos, reagiert aber bei Verd. heftig. Bunsen u. Matthiessen, Guntz u. Roederer. — Eisessig reagiert lebhaft unter Wasserstoffentwicklung. Guntz u. Roederer. — SiO_2, Glas, Porzellan werden bei Glühhitze reduziert. Bunsen u. Matthiessen. — In C_2H_2 schwärzt sich Sr bei 600° und bedeckt sich mit einer schützenden Schicht von C; es entsteht nur wenig Carbid. — Absol. A. löst; trockenes Ligroin, Toluol, Terpentinöl usw. sind wirkungslos. Guntz u. Roederer.

Ueber Rkk. des Sr in Lsg. von fl. NH_3 vgl. $Sr(NH_3)_6$, S. 139.

H. Atomgewicht. — Wert der Internationalen At.-Gew.-Kommission für 1908: 87.6. Clarke (*Phil. Mag.* [5] 12, 101; *Am. Chem. J.* 3, 263; *J. B.* **1881**, 7) hatte das At.-Gew. 87 575 berechnet. — Durch Zerlegung von $SrCl_2$ mit $AgNO_3$ wurden gefunden (für Ag = 107.93; Cl = 35.457) die Zahlen 87.30, Stromeyer (*Schw.* 19, (1817) 229); 87.31, Rose, vgl. bei Stromeyer, 87.68, Pelouze (*Compt. rend.* **20**, 1014; *Ann.* **56**, (1845) 204); 87.3, Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 191), 87.585, Marignac (*N. Arch. phys. nat.* **1**, 209; *Ann.* **106**, 169; *J. B.* **1858**, 124). Durch Ueberführung von $SrCl_2$ in $SrSO_4$ fand Marignac den Wert 87.42. Durch Ueberführung von $SrCO_3$ in SrO fand Salvétat (*Compt. rend.* **17**, (1843) 318) den Wert 88.0. — Am maßgebendsten sind die folgenden Bestimmungen: Durch Titration von $SrBr_2$, welches nach sechs verschiedenen Methoden bereitet war, mit $AgNO_3$ ergab sich für O = 16 der Wert Sr = 87.663, T. W. Richards (*Z. anorg. Chem.* **8**, 253; *J. B.* **1895**, 767). Uebereinstimmend damit wurde durch Titration von $SrCl_2$ der Wert 87.661 gefunden (Cl = 35.473, Ag = 107.93). Richards u. Parker (*Z. anorg. Chem.* **47**, 145; *C.-B.* **1905**, II, 1486).

J. Allgemeines über die Verbindungen des Strontiums. a) *Wertigkeit und allgemeine physikal. Eigenschaften der Strontiumverbindungen.* — Das für Ba Gesagte trifft im allgemeinen vollkommen auch für Sr zu. — Die Bildungswärme der Sr-Ionen aus dem Metall beträgt 119.79 Kal.; die Ionenbeweglichkeit beträgt $\mu = 54$ bei 18°. Kohlrausch u. Holborn (*Leitvermögen d. Elektrolyte*, 1898). Das elektrolytische Potential ist $\varepsilon_h = 2.77$ Volt. Wilsmore (*Z. physik. Chem.* **35**, (1900) 318; *Z. Elektrochem.* **7**, (1900) 254). — Zähigkeit der Lsgg. verschiedener Sr-Salze: Wagner (*Wied. Ann.* 18, 259; *J. B.* **1883**, 93). Ueber die innere Reibung der Sr-Salze und die sich hieraus ergebenden Moduln: Wagner (*Z. physik. Chem.* **5**, 31; *J. B.* **1890**, 140). — Ueber das Refraktionsäquivalent des Sr in den Sr-Salzen: Kanonnikow (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 321). — Die Hydrolyse ist so gering, daß sie durch die Zuckerinversion nicht deutlich nachweisbar ist. Bruner (*Z. physik. Chem.* **32**, 133; *C.-B.* **1900**, I, 532). — Ueber die Existenz komplexer $Sr-NH_3$-Ionen vgl. bei Ca.

Die Verbb. des Sr sind farblos, falls die in ihnen enthaltene S. ungefärbt ist. Sie sind nicht giftig. Ihre D. liegt zwischen derjenigen der

Ba- und der Ca-Verbb. Sie sind feuerbeständig, falls nicht die in ihnen enthaltene S. das Gegenteil bedingt; in nicht zu heftiger Glühhitze nicht flüchtig. Am Pt-Draht in der Bunsenflamme sowie bei Weißglut im Tiegel verliert $SrCO_3$ das CO_2, SCHAFFGOTSCH, $SrSO_4$ das SO_3, BUNSEN, BOUSSINGAULT, vgl. bei diesen Verbb. Erhitzt man den beim Glühen von $SrSO_4$ oder $Sr(NO_3)_2$ auf dem SCHLÖSING'schen Gebläse verbleibenden Rückstand weiter, so verdampft auch SrO. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 12, (1867) 419); vgl. bei SrO. — Die Sr-Salze zeigen im allgemeinen eine den Ba-Salzen ähnliche Löslichkeit: sie werden aus ihren Lsgg. durch Zusatz von überschüssiger S. nicht gefällt, oder wenigstens schwieriger als die Ba-Salze. $SrCl_2$ unterscheidet sich vom $BaCl_2$ durch seine Löslichkeit in A., $Sr(NO_3)_2$ unterscheidet sich vom $Ca(NO_3)_2$ durch seine Unlöslichkeit in A. und in einem Gemisch von A. und Ae. Ueber die Löslichkeit der verschiedenen Salze vgl. unten, *Chemisches Verhalten* und *Nachweis.*

b) *Spektrum und Flammenfärbung.* — Das Spektrum der Sr-Verbb. zeigt acht besonders deutliche Linien, von denen sechs im Rot, eine im Orange und eine im Blau liegt, grüne Linien sind nicht vorhanden. Am charakteristischsten sind die Orangelinie Sr α, welche in der Nähe der Na-Linie nach dem roten Ende zu liegt, die beiden roten Linien Sr β und Sr γ und die blaue Linie Sr δ. KIRCHHOFF u. BUNSEN (*Pogg.* **110**, 174; *J. B.* **1860**, 603). Schon TALBOT (*Pogg.* **31**, (1834) 592) unterschied mit Hilfe dieses Spektrums die rote Färbung der Sr-Salze von derjenigen des Li. — Die wichtigsten neueren Untersuchungen über das Sr-Spektrum sind die folgenden (chronologisch): CIAMICIAN (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) **76**, 499; **79**, 8; *J. B.* **1878**, 173; **1879**, 170). SCHÖNN (im Ultraviolett) (*Wied. Ann.* **10**, 143; *J. B.* **1880**, 213). LIVEING u. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **34**, 122; *J. B.* **1882**, 179) (ultraviolettes Spektrum). BECQUEREL (*Compt. rend.* **97**, 71; **99**, 374; *J. B.* **1883**, 244; **1884**, 291 (Ultrarot)). EBERT (*Wied. Ann* **34**, 39; *J. B.* **1888**, 441). KAYSER u. RUNGE (*Wied. Ann.* **43**, 385; *J. B.* **1891**, 345). HARTLEY (*Trans. Roy. Soc.* **105**, 161; *J. B.* **1893**, 150). KAYSER u. RUNGE (*Wied. Ann.* **52**, 114; *J. B.* **1894**, 145). RYDBERG (*Wied. Ann.* **52**, 119; *J. B.* **1894**, 146). RUNGE u. PASCHEN (*Ber. Berl. Akad.* **1902**, 380; *C.-B.* **1902**, II, 418). LEHMANN (*Ann. Phys.* [4] **8**, 643; **9**, 246; *C.-B.* **1902**, II, 334, 728). RAMAGE (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **12**, V, 350; *C.-B.* **1904**, I, 1472). KING (*Ann. Phys* [4] **16**, 360; *C.-B.* **1905**, I, 918). FABRY (*Compt. rend.* **140**, 578; *C.-B.* **1905**, I, 1075 (Bogenspektrum des $SrFl_2$)). OLMSTED (*Z. wiss. Phot.* **4**, 255; *C.-B.* **1907**, I, 146). RÖSCH (*Z. wiss Phot.* **4**, 384; *C.-B.* **1907**, I, 396). DE GRAMONT (*Compt. rend.* **144**, 1101; *C.-B.* **1907**, II, 279). JECHEL (*Z. wiss. Phot.* **5**, 322; *C.-B.* **1907**, II, 1588).

Die Bunsen- und die Lötrohrflamme werden durch die Sr-Verbb. karminrot gefärbt; die löslichen Salze, besonders $SrCl_2$ erteilen diese Färbung auch der Flamme des Kerzenlichtes, des A. und besonders lebhaft des Methylalkohols. D. SMITH (*Phil. Mag. J.* **9**, 87; *Pogg.* **39**, (1836) 196). $SrSO_4$ zeigt die Flamme besonders lebhaft, wenn man es in die Reduktionsflamme bringt und dann mit HCl befeuchtet. CARTMELL (*Phil. Mag.* [4] **16**, 328; *J. B.* **1858**, 601). Durch ein Indigoprisma betrachtet, erscheint die Sr-Flamme intensiv rot, CARTMELL, durch blaues Glas violettpurpur, durch grünes verschwindet sie. MERZ (*J. prakt Chem.* **80**, 497; *J. B* **1860**, 608). Na-Licht verdeckt die Flammenfärbung; Mischungen löslicher Sr-Salze mit K-Salzen zeigen eine rote Flamme mit violettem Schein. MUSPRATT (*Ann.* **72**, 118; *J. B.* **1849**, 582). Auch die Ba-Flamme verdeckt die Färbung, PLATTNER (*J. prakt. Chem.* **16**, (1839) 467), CHAPMAN (*Chem. Gaz.* **1850**, 427; *J. B.* **1850**, 598), doch wird in diesem Falle die Sr-Färbung sichtbar, wenn man die mit HCl befeuchtete Probe an den unteren blauen Rand der Flamme bringt. REINSCH (*Jahrb. prakt. Pharm.* **17**, 214; *J. B.* **1847** u. **1848**, 962).

c) *Chemisches Verhalten der Sr-Verbb. im allgemeinen.* — Das Verhalten der löslichen Sr-Verbb. gegen KOH, NaOH, NH_4OH, Alkaliphosphate und Karbonate ist das gleiche wie dasjenige der Ba-Verbb. Vgl. S. 11. — H_2SO_4 und Sulfate, auch $CaSO_4$-Lsg. fällen aus der Lsg. der Sr-Verbb. $SrSO_4$, welches in HCl und HNO_3 etwas löslich ist. Vgl. unten, *Nachweis.* — $NaJO_3$ fällt konz. Lsgg. sogleich weiß, verd. Lsgg. erst nach einiger Zeit. K_2CrO_4 fällt auch aus konz. Lsgg. erst nach einigem Stehen hellgelbes, kristalli-

nisches $SrCrO_4$, welches sich in HCl, HNO_3, Essigsäure und CrO_3 auflöst; vgl. auch bei *Nachweis.* $K_2Cr_2O_7$ gibt mit Sr-Lsgg. keinen Nd. — Oxalsäure fällt die Lsgg. weiß, bei größerer Verd. erst nach einiger Zeit, jedoch schneller als bei Ba-Salzen. H. Rose (*Pogg.* 95, 301; *J. B.* 1855, 801). Vgl. bei *Nachweis.* — Auch Alkaliarsenate und -tartrate fällen die Sr-Salze. Keine Fällung bewirken $HClO_4$, H_2SiFl_6; selbst in konz. Lsgg. entsteht hiermit kein Nd. und bei Zusatz des gleichen Vol. A. nur in konz. Lsg. Fresenius; ebensowenig fällen $(NH_4)_2S$, $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$; die wss. Lsg. von As_2O_3 fällt eine Lsg. von $Sr(OH)_2$ nicht, ammoniakalisches $SrCl_2$ erst im Laufe von 24 Stunden. — Das Sulfat, Jodat und Chromat sind weniger löslich als die entsprechenden Ca-Verbb., aber leichter als die Ba-Salze; das Arsenit ist leichter löslich als dasjenige des Ca und Ba, das Oxalat und Hydroxyd sind löslicher als diejenigen des Ca, weniger als diejenigen des Ba. H. Rose (*Pogg.* 95, 301; *J. B.* 1855, 801).

d) *Verwendung der Sr-Verbindungen.* — Wird statt des CaO in der Zuckerfabrikation benutzt. Findet in der Feuerwerkerei als Rotfeuer Anwendung.

e) *Verunreinigung der käufl. Strontiumverbindungen.* — Die häufigsten Verunreinigungen sind Ba- und Ca-Salze. Vgl. übrigens bei $SrCl_2$ und $Sr(NO_3)_2$.

K. Analytisches. I. *Qualitatives.* — Ueber die Rkk. der Sr-Verbb. vgl. oben. Als Fällungsreaktionen kommen für den Nachweis in Betracht diejenige als Sulfat, als Oxalat und ev. als Chromat. Die Fällung als Sulfat ist weniger vollständig und erfolgt langsamer als diejenige der Ba-Salze; die Fällung mittels Gipswasser erfolgt auch bei konz. Lsgg. erst nach einiger Zeit. H. Rose. In einer Lsg. von 40000 T. W. auf 1 T. SrO bewirkt H_2SO_4 nach einigen Minuten kaum merkliche Trübung. Vgl. übrigens bei $SrSO_4$. Lassaigne (*J. Chim. méd.* 8, (1832) 527). Die Empfindlichkeitsgrenze der Rk. mit $(NH_4)_2C_2O_4$ liegt bei einer Verd. 1 : 10000. Lassaigne.

K_2CrO_4 bringt selbst in sehr verd. Lsgg. einen Nd. hervor, namentlich beim Erwärmen; säuert man aber mit Essigsäure an, so werden selbst 20%ige Lsgg. von $Sr(NO_3)_2$ nicht gefällt. Ransom (*Pharm. J.* [3] 13, 626; *J. B.* 1883, 1559). In 50%igem Aceton entsteht der Nd. sofort (mit Ca-Salzen erst nach einigen Stunden). Elroy u. Bigelow (*J. anal. Chem.* 6, 266; *C.-B.* 1892, II, 424). Ueber den Nachweis mittels K_2CrO_4 und NH_3 neben Ca: Reichard (*Chem. Ztg.* 27, 877, 895, 913; *C.-B.* 1903, II, 966). — Ueber einen Nachweis mit Hilfe der Phosphorsalzperle oder Boraxperle: X. Y. (*Chem. N.* 41, 158; *J. B.* 1880, 1142). In der Borax- und Phosphorsalzperle verhalten sich die Verbb. des Sr wie diejenigen des Ca, vgl. diese. Wunder (*J. prakt. Chem.* [2] 1, (1870) 470). — Ueber den spektralanalytischen Nachweis: Riesenfeld u. Wohlers (*Ber.* 39, (1906) 2628). — Mikrochemischer Nachweis: Als $Sr(NO_3)_2$, welches büschelförmig ausgebreitete Nadeln bildet. Reinsch (*Ber.* 14, (1881) 2329). Als $SrSO_4$ nach dem Umkristallisieren aus sd. H_2SO_4, rhombische Tafeln. Haushofer (*Ber. Berl. Akad.* 1884, 690; *Ber.* 18, (1885) Ref. 239). Als $SrCrO_4$, Authenrieth (*Ber.* 37, 3882; *C.-B.* 1904, II, 1758).

II. *Quantitatives.* a) *Gewichtsanalytisch.* — 1. Als *Sulfat* durch Fällung mit H_2SO_4 und A. wie beim Ca; vgl. Schweitzer (*Proc. Am. Assoc. Advancement of sci.* 1877; *J. B.* 1877, 1054). — 2. Als $SrCO_3$ nach Fällung mit Ammoniumkarbonat und NH_3 wie $CaCO_3$. — 3. Als SrC_2O_4. Die Fällung mit $(NH_4)_2C_2O_4$ ist quantitativ, wenn die Lsg. mit 1/5 ihres Vol. A. von 85% versetzt wird oder wenn das Vol. der Fällungsflüssigkeit 250 ccm nicht übersteigt. Peters (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 12, 216; *C.-B.* 1901, II, 869). — 4. Als SrU_2O_7. Uranylnitrat liefert mit $Sr(OH)_2$ ein gelbes, sehr wenig lösliches Prod. der Zus. $SrH_2U_2O_8$, welches beim Glühen in die braunrote Verb. SrU_2O_7 übergeht. J. (*Oesterr. Z. für Zuckerind.* 25, 443;

J. B. 1896, 2139). — Ausführliche Prüfung älterer Methoden: R. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* 28, 20, 143, 413; *J. B.* 1890, 2425) (auch Trennung von Ba).

b) *Titrimetrisch.* — Alkalimetrisch ist $Sr(OH)_2$, $SrCO_3$ und SrS nach den üblichen Methoden bestimmbar. Andere Verbb. des Sr lassen sich titrieren nach den bei Ba (S. 13) beschriebenen Methoden von KNÖFLER, VIZERN, HUNDESHAGEN, RUPP u. BERGDOLT, sowie LUKENS u. SMITH.

c) *Gasometrisch.* — Nach dem Verfahren von RIEGLER, vgl. bei Ba, S. 14.

d) *Trennung von Ba.* — Ausführliche Nachprüfung älterer Methoden bei FRESENIUS, vgl. oben. Vgl. ferner bei Calcium. — *Trennung von Ba, Sr und Ca.* — 1. Durch Fällung des Ba als Chromat aus der schwach essigsauren Lsg. und Bestimmung des Sr im Filtrat als $SrSO_4$. — 2. Durch Fällung des Ba als Silicofluorid. s. hierüber FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* 29, (1890) 157). — 3. Mit Hilfe der Unlöslichkeit des $BaCl_2$ in absol. A.; auch durch die verschiedene Löslichkeit der Nitrate in Amylalkohol. BROWNING (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 44, 459; *J. B.* 1892, 2533). — Die alte Methode von ROSE, basierend auf der Ueberführbarkeit des $SrSO_4$ durch Kochen mit Alkalikarbonat in $SrCO_3$ ist nach SCHWEITZER sowie nach FRESENIUS durchaus unbrauchbar.

Strontium und Wasserstoff.

A. *Strontiumhydrid.* SrH_2. — Wurde zuerst von WINKLER (*Ber.* 24, (1891) 1966) beobachtet, als er durch Mg reduziertes SrO in einer Atmosphäre von H erhitzte; WINKLER erhielt die Verb. jedoch nur unrein und glaubte, ihr die Zus. SrH zuschreiben zu müssen. — 1. Man bringt eine Legierung von 45 % Sr und 55 % Cd (Darst. einer solchen GAUTIER (*Compt. rend.* 133, (1901) 1005) in einem Nickel- oder Magnesiaschiffchen in ein Porzellanrohr, evakuiert dieses und leitet reinen H hinzu. Alsdann erhitzt man auf kaum erkennbare Rotglut und läßt nur dann neue Mengen H einströmen, wenn der Druck auf 40 bis 50 cm Hg gesunken ist. Man darf nicht höher erhitzen, damit das SrH_2 porös bleibt und das Cd vollkommen abdestillieren kann; nachdem jedoch letzteres geschehen ist, bringt man das SrH_2 zum Schmelzen, um es an der Luft widerstandsfähiger zu machen. GAUTIER (*Compt. rend.* 134, (1902) 100). — Erhitzt man eine Sr-Cd-Legierung im H-Strom, so beginnt die Absorption bei 340° und wird bei 380° lebhafter. Bei 470° wird wieder H abgegeben, jedoch erfolgt bei 570°, wo das Cd abdestilliert wieder starke Aufnahme von H. Diese Erscheinungen sind unabhängig von der Ggw. des Cd und beruhen auf der Eigenschaft des SrH_2, u. U. einen Ueberschuß von H aufnehmen zu können. Dieser entweicht aber im Vakuum und entspricht niemals einer chemischen Formel. GAUTIER (*Compt. rend.* 134, (1902) 1108). — 2. Durch Erhitzen von 8 %igem Strontiumamalgam im H-Strom. Amalgam mit höherem Sr-Gehalt ist weniger geeignet, da es sich an der Luft zu schnell oxydiert. Das Amalgam befindet sich in einem Eisenschiffchen, welches in einem Porzellanrohr von 4 cm äußerem Durchmesser ruht. Das Rohr ist zum Schutze gegen den Strontiumdampf mit einer dünnen Nickelschicht ausgekleidet. Um das Zurückfließen der erkalteten Hg-Tröpfchen zu vermeiden, welche die Röhre leicht zum Springen bringen, legt man vor das Schiffchen eine Nickelspirale. Man erhitzt nun im Laufe von vier Stunden unter ständigem Evakuieren der Röhre bis auf 700° und läßt dann allmählich H hinzutreten, welcher anfangs sehr schnell, später langsamer aufgenommen wird. Wenn derselbe nicht mehr absorbiert wird, so vertreibt man den Rest des Hg durch Erhitzen in der H-Atmosphäre auf 1000°. Schließlich bringt man das SrH_2 durch noch lebhafteres Erhitzen zum Zusammenschmelzen und läßt in Wasserstoff erkalten. Durch das Zusammenschmelzen erhält man das Prod. in widerstandsfähigerer Form. GUNTZ u. ROEDERER (*Bull. soc. chim.* [3] 35, (1906) 507).

Weißer, fester Körper. — Cl reagiert erst in gelinder Wärme unter B. von HCl und $SrCl_2$; sd. Br greift nicht an, bei dunkler Rotglut reagiert

es unter Erglühen. J gibt bei Rotglut SrJ_2. — In trockener Luft verbrennt SrH_2 erst bei Rotglut, und zwar nur langsam, da das entstehende SrO eine schützende Hülle bildet. In reinem O ist die Rk. lebhafter, mit $KClO_3$, $KClO_4$, $KBrO_3$, weniger mit KJO_3, ist die Oxydation bei gelindem Erwärmen äußerst heftig und von Erglühen und Umherschleudern der M. begleitet. $K_2Cr_2O_7$, PbO, CuO werden gleichfalls lebhaft reduziert. — S liefert bei Rotglut SrS. — W. zersetzt unter starker Wärmeentwicklung und B. von H und $Sr(OH)_2$. GAUTIER (*Compt. rend.* **134**, (1902) 100).

		GAUTIER.	
H	2.23	2.11	2.14
Sr	97.76	97.05	97.76
SrH_2	99.99	99.16	99.90

Strontium und Sauerstoff.

Uebersicht: A. Strontiumoxyd, SrO, S. 135. — B. Strontiumhydroxyd, $Sr(OH)_2$, S. 136. — C. Strontiumdioxyd, SrO_2, S. 137.

A. *Strontiumoxyd.* SrO. — 1. Durch Glühen von $Sr(NO_3)_2$ oder $SrCO_3$, wie für BaO (S. 15) angegeben. — 2. Durch Glühen von $Sr(OH)_2$. D. SMITH (*Phil. Mag. J.* **9**, 87; *Pogg.* **39**, (1836) 196). — *Thermochemisches:* Bildungswärme: (Sr,O) = 141.2 Kal. GUNTZ u. ROEDERER (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 512). (Sr,O) = 130.98 Kal.; (Sr,O,H_2O) = 148.18 Kal.; (Sr,O,aq): 157.78 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117). (SrO, fest; H_2O flüss.): 17.2 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes*, **1877**, 395; Ref. *Wied. Ann.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 136). (SrO,aq): 29.34 Kal.; $(Sr(OH)_2,aq)$: 11.64 Kal.; $(Sr(OH)_2, 8H_2O,aq)$: 14.64 Kal.; $(Sr(OH)_2,8H_2O)$: 26.28 Kal.; (SrO,H_2O): 17.70 Kal. THOMSEN (*Ber.* **16**, (1883) 2613); BERTHELOT's niedrigere Werte sind nach THOMSEN wahrscheinlich infolge ungenügender Berücksichtigung des gebundenen CO_2 unzuverlässig. — Durch mäßiges Erhitzen dargestellt grauweiße, poröse Masse. In kristallinischem Zustande durch starkes Glühen von 15 bis 20 g $Sr(NO_3)_2$ in Porzellangefäßen erhältlich. U. Mk. erkennbare, ziemlich durchsichtige Kristalle, reine Würfel, von größerer Härte als das amorphe SrO und gegen chemische Agentien widerstandsfähiger als dies. BRÜGELMANN (*Wied. Ann.* **2**, 466; *J. B.* **1877**, 243; *Wied. Ann.* **4**, 277; *J. B.* **1878**, 238). Wasserklare Kristalle von 2 mm Länge erhält man, wenn man die Erhitzung nur seitlich vornimmt, das Gefäß vollkommen dicht hält und Luft, Feuergase und Wasserdampf ausschließt. BRÜGELMANN (*Z. anorg. Chem.* **10**, 415; *J. B.* **1895**, 768). Das amorphe SrO geht beim Erhitzen auf 2500° in Kristalle über; beim Erhitzen auf 3000° mittels eines Stromes von 70 Volt und 350 Amp. schmilzt es zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten kristallinisch erstarrt. MOISSAN (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1034; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 955; *J. B.* **1892**, 689). Schmilzt und kristallisiert leichter als CaO. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 136; *J. B.* **1895**, 694). — D. der grauweißen, porösen Masse 3.0 bis 4.0 H. DAVY, 3.93 KARSTEN. 4.611 FILHOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, 415; *J. B.* **1847** u. **1848**, 40); D. des durch Glühen von $Sr(OH)_2$ oder $SrCO_3$ dargestellten, amorphen: 4.5, des durch Glühen von $Sr(NO_3)_2$ dargestellten, regulären: 4.75. BRÜGELMANN (*Z. anal. Chem.* **19**, 283; **29**, 126; *J. B.* **1880**, 236; **1890**, 533). — Geschmack alkalisch; reagiert gegen Pflanzenfarben alkal.; wirkt weniger ätzend als die Oxyde des K, Na und Ba. — Beim Erhitzen von $SrCO_3$ und Li_2CO_3 entsteht nicht, wie dies bei Ca der Fall ist, eine isomorphe Mischung der beiden Oxyde, sondern das Li verflüchtigt sich vollkommen. LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 433; *C.-B.* **1906**, I, 217). — In 100 T. geschmolzenem KOH lösen sich 30 T. SrO; in NaOH ist die Löslichkeit geringer. MEUNIER (*Compt. rend.* **60**, 557; *J. B.* **1865**, 163). — Fluoresziert in Röntgen- und Becquerel-

strahlen. BARY (*Compt. rend.* 13, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). Phosphoresziert in CROOKES'schen Röhren schön tiefblau. CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* **32**, 206; *Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, 555; *Chem. N.* **43**, 237; *Compt. rend.* **92**, 1281; *J. B.* **1881**, 132).

SrO scheint bei der Temp. des elektrischen Funkens durch Wasserstoff reduziert zu werden. KIRCHHOFF u. BUNSEN (*Pogg.* **110**, (1860) 166). Ueber sonstige Reduktion des SrO zu Metall vgl. S. 129f. — SO_2 wird erst bei 290° einigermaßen bedeutend absorbiert. BIRNBAUM u. WITTICH (*Ber.* **13**, 651; *J. B.* **1880**, 257). — Mit NH_4Cl erfolgt bei gewöhnlicher Temp., wie die thermochemischen Verhältnisse dies voraussehen lassen, keine merkliche Umsetzung; dieselbe wird erst energisch bei 180° bis 200°. ISAMBERT (*Compt. rend.* **100**, 857; *J. B.* **1885**, 409). — Mit SiO_2 und C reagiert es beim Erhitzen im elektrischen Ofen nach: $SrO + 2SiO_2 + 5C = SrSi_2 + 5CO$. BRADLEY (*Chem. N.* **85**, 149; *C.-B.* **1900**, II, 890). — Unl. in Aceton. EIDMANN (*Dissert. Giessen* **1899**; *C.-B.* **1899**, II, 1014).

	Berechnet von KRAUT.		STROMEYER.
Sr	87.5	84.54	84.669
O	16	15.46	15.331
SrO	103.5	100.00	100.000

B. *Strontiumhydroxyd.* $Sr(OH)_2$. a) *Wasserfrei.* — 1. SrO zerfällt beim Befeuchten mit W. unter Wärmeentwicklung (vgl. bei SrO) zu einem weißen Pulver. — 2. Bei gelindem Glühen von b) hinterbleibt geschmolzenes $Sr(OH)_2$, als wasserhelle, dünne Fl., welche zu einer grauweißen M. erstarrt. BUCHHOLZ (*N. Gehl.* 4, (1807) 661). — 3. $Sr(OH)_2,8H_2O$ hinterläßt beim Erhitzen auf 100° $Sr(OH)_2$ in Form eines weißen Pulvers. D. SMITH. Ueber die Entwässerung von $Sr(OH)_2,8H_2O$ vgl. unten. — Bei 110° im Vakuum getrocknetes $Sr(OH)_2$ gibt bei einstündigem Erhitzen auf 590° 3.0 % SrO, bei solchem auf 650° 14 % und bei solchem auf 710° 100 % SrO. HERZFELD u. STIEPEL (*Z. Ver. Rübenzucker-Ind.* **1898**, 833; *C.-B.* **1898**, II, 1197). Bei längerem Glühen wird das Hydrat durchsichtig, BUCHHOLZ; bei stärkerem Glühen geht es unter Wasserverlust in SrO über. SMITH. — D. 3.625. FILHOL. — Ueber Einw. von feuchtem und trockenem CO_2 vgl. $SrCO_3$. — Unl. in Aceton. EIDMANN. — Verhält sich gegen gasförm. Cl ganz ähnlich wie $Ba(OH)_2$. KONIGEL-WEISBERG (*Ber.* 12, (1879) 237). — Enthielt nach SMITH 85.09 % SrO; ber. 85.18 %.

b) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — Kristallisiert aus Lsgg. von SrO oder $Sr(OH)_2$ in h. Wasser. Auch durch Fällung einer Lsg. von $Sr(NO_3)_2$ mit NaOH. BLOXAM (*Chem. Soc. Quart. J.* **13**, 49; *J. B.* **1859**, 131). — Durchsichtige Kristalle des tetragonalen Systems, isomorph mit $Ba(OH)_2,8H_2O$. Tetragonal; a : c = 1 : 0.6407. Beobachtete Formen m{110}, c{001}, o{111}; Zwillinge nach {210}. (111) : (001) = *42°12′; (111) : (1̄11) = 56°42′; (110) : (1̄10) = 126°52′. Ziemlich vollkommen spaltbar nach c, weniger nach m. BROOKE (*Ann. Phil.* **23**, (1824) 287). S. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **1906**, I, 119). — D.[16] 1.911, FILHOL (*J. Pharm.* [3] **7**, 271; *Berzel. J. B.* **26**, 171); D. 1.396, FILHOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, 415; *J. B.* **1847** u. **1848**, 40). — Die Kristalle verwittern bei gleicher Behandlung wie diejenigen des $Ba(OH)_2.8H_2O$ (vgl. S. 18) unter Verlust von 47.77 % H_2O; ber. 47.69 % für 7 Mol. H_2O, und hinterlassen $Sr(OH)_2,H_2O$, welches bei 100° im Vakuum noch 1 Mol. H_2O, gef. 12.89 %, ber. 12.92 %, verliert. Sie verlieren ihr W. bei 100°, SMITH, in der Hitze, BUCHHOLZ, ohne dabei zu schmelzen. Sie verlieren über H_2SO_4 das erste Mol. W. mit einer Spannung von 0.73 bei 17.6, wenn diejenige unverbundenen Wassers mit 1 bezeichnet wird. Das zweite bis siebente Mol. entweicht mit einer Spannung von 0.27 bei 18.5°; das letzte schließlich entweicht nicht. MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* **19**,

(1886) 2876). Die Dampftension des Octohydrates beträgt 5.6 mm bei 20°. Lescoeurs (*Compt. rend.* **103**, 1260; *J. B.* **1886**, 152).

Dampftension von $Sr(OH)_2$ mit verschiedenen Wassergehalt bei 15° *nach* Müller-Erzbach (*Ber.* **20**, (1887) 1628):

Tension von $Sr(OH)_2$ +	$8H_2O$	7 bis $2H_2O$	$1H_2O$
mm	9.4	3.2	0

Hieraus schließt Müller-Erzbach auf die Existenz von Hydraten mit 8, 7 und 1 Mol. H_2O.

	Berechnet von Souchay u. Lenssen.		Smith.	Noad.	Phillips.	Filhol.	Bloxam.	Souchay u. Lenssen.
SrO	104	39.1	39.58	38.53	36.24	39.17	39.85	39.46
$9H_2O$	162	60.9	60.42	61.47	63.76	60.83	60.15	60.54
$Sr(OH)_2,8H_2O$	266	100.0	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Noad (*Phil. Mag. J.* **11**, (1837) 301; **12**, (1838) 52); Souchay u. Lenssen (*Ann.* **99**, 45; *J. B.* **1856**, 335). — Auch hier, wie bei den Kristallen des $Ba(OH)_2$,aq nehmen Phillips (*Phil. Mag. J.* **6**, (1835) 35) und Berthelot (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1109) 1 Mol. H_2O mehr an.

c) *Wässrige Lösung.* — Die Lsg. des SrO und seiner Hydrate in W. erfolgt unter Wärmeentwicklung, vgl. bei SrO. — 100 T. W. von 20° lösen 0.77 T. SrO, Bineau (*Compt. rend.* **41**, 509; *J. B.* **1855**, 295). 100 T. k. W. lösen 2 T. $Sr(OH)_2,8H_2O$; bei Siedetemp. lösten sie 41.66 T. $Sr(OH)_2,8H_2O$. Buchholz.

Löslichkeit des $Sr(OH)_2$ bei verschiedenen Tempp. in Wasser nach Scheibler u. Sidersky (*Z. für Rübenzuckerind.* 7, 257; *C.-B.* **1882**, 33):

Temp.	Gew.-T. SrO in 100 Gew.-T. Lsg.	Temp.	Gew.-T. SrO in 100 Gew.-T. Lsg.	Temp.	Gew.-T. SrO in 100 Gew.-T. Lsg.
0	0.35	44	1.69	69	4.20
11	0.47	48	1.91	75	5.29
13	0.52	50	2.13	79	6.24
20	0.69	57	2.80	81	6.91
21	0.70	59	2.94	85	9.08
24	0.77	65	3.74	88	10.74
40	1.48	67	4.03	90	11.95
41	1.54	68	4.16	100.2	19.34
43	1.66				

Ueber die Löslichkeit von $Sr(OH)_2$ in Zuckerlsgg.: Scheibler (*Z. Ver. Rübenzuckerind.* **10**, (1883) 229). Die Löslichkeit in Zuckerlsg. steht bei gleicher Temp. im arithmetischen Verhältnis zur Zuckermenge; sie wächst mit steigender Temp.: auf 10 g Zucker beträgt sie bei

Temp.:	3	15	24	40°
g $Sr(OH)_2,8H_2O$:	3.10	3.79	4.79	9.10

Sidersky (*Z. für Rübenzuckerind.* **15**, (1885) 205; *C.-B.* **1886**, 58; *J. B.* **1886**, 2129). — Mol. Leitfähigkeit der wss. Lsg. bei 25° in reciproken Ohm, ber. nach Angaben von Ostwald (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 312) von Kohlrausch u. Holborn (*Leitverm. d. Elektrolyte, Leipzig* **1898**):

v:	32	64	128	256	512	1024
λ:	405	419	432	446	451	452

Erstarrungstemp. des Kryohydrates: —0.1°; dasselbe enthält 1463 Mol. H_2O. Guthrie (*Phil. Mag.* [5] **6**, 35; *J. B.* **1878**, 55).

C. *Strontiumdioxyd.* SrO_2. *Mit wechselndem Wassergehalt.* — Glühendes SrO wird durch Ueberleiten von O nicht in SrO_2 übergeführt. Brodie (*Ann. Suppl.* **3**, (1864) 200); Conroy (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, 812; *J. B.* **1873**, 249). Auch beim Schmelzen von SrO mit $KClO_3$ entsteht kein SrO_2. Brodie. Nach Struve bildet $SrCO_3$ beim Erhitzen an der Luft auf dunkle Rotglut Spuren von SrO_2. — 1. Entsteht neben SrO beim Durchleiten von O durch eine Lsg. von Sr in wasserfreiem fl. NH_3. Roederer (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1252; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 724). — 2. Fällt bei Zugabe von H_2O_2 zu einer wss. Lsg. von $Sr(OH)_2$ aus.

Thénard (*Ann. Chim. Phys.* 8, (1818) 312). Mit wechselndem Wassergehalt, jedoch sonst gleichen Eigenschaften erhält man es beim Vermischen wss. Lsgg. von Na_2O_2 und Sr-Salzen. Conroy. Lsgg. von $Sr(OH)_2$ geben auch in sehr grober Verd. mit H_2O_2 einen Nd. der Zus. $SrO_2,9H_2O$. De Forcrand (*Compt. rend.* 130, 1017; *C.-B.* 1900, 1011). — Bildungswärme aus SrO (gelöst) und H_2O_2 (gelöst) = 26.576 Kal. SrO (fest) + O (gasförm.) = SrO_2 (fest) + 10.875 Kal. Sr (fest) + O_2 (gasförm.) = SrO_2 (fest) + 14.2075 Kal. SrO_2 (fest) + $9H_2O$ (flüssig) + $SrO_2.9H_2O$ (fest) + 20.481 Kal.; wenn $9H_2O$ (flüssig): 7.611 Kal. De Forcrand. — Perlglänzende Schuppen. Thénard. Mikrokristallinisch, Foregger u. Philipp (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, 298, 461; *C.-B.* 1906, I, 1599; II, 207). Das mit Na_2O_2 Dargestellte zersetzt sich bei Tempp. über 5° unter der Fällungsflüssigkeit schnell. Trocknet man es aber bei 100°, so hinterläßt es SrO_2 als weißes Pulver. Dieses ist wl. in W., ohne Entw. von O ll. in Säuren und NH_4Cl-Lsg., unl. in wss. NH_3, Conroy, unl. in Aceton, Eidmann. $SrO_2.8H_2O$ ist isomorph mit $BaO_2,8H_2O$ und zeigt auch dessen sonstiges Verhalten (vgl. S. 23), nur schmilzt das beim Erhitzen zurückbleibende SrO_2 bei Rotglut nicht. Schöne (*Ber.* 6, 1172; *J. B.* 1873, 249). — Mit H_2O_2 entsteht wohl eine additionelle Verb., ähnlich BaO_2,H_2O_2, doch ließ sich dieselbe nur in sehr unreinem Zustande erhalten. Schöne (*Ann.* 192, (1878) 282). — Das technische Prod. enthält ca. 85% SrO_2 und bildet ein weißes, voluminöses Pulver von D. 0.546 [letztere nach *C.-B.* zitierte Angabe ist jedenfalls ein Druckfehler. Ephr.] Löst sich bei 20° in 12500 T. W., bei der Digestion mit W. reichert sich der Gehalt an H_2O_2 mit steigender Temp. an, doch tritt beträchtliche Zers. ein. Foregger u. Philipp.

			Conroy.			Conroy. (Mittel).			Conroy. (Mittel).
SrO	103.5	39.28	39.79	3SrO	34.55	34.59	SrO	30.85	31.43
O	16.0	6.07	5.80	O	5.34	5.19	O	4.77	4.62
$8H_2O$	144.0	54.65	53.85	$10H_2O$	60.10	59.35	$12H_2O$	64.38	64.67
$SrO_2.8H_2O$	263.5	100.00	99.44	$SrO_2,10H_2O$	99.99	99.13	$SrO_2,12H_2O$	100.00	100.72

Strontium und Stickstoff.

Uebersicht: A. Stickstoffwasserstoffsaures Strontium. SrN_6, S. 138. — B. Strontiumnitrid. Sr_3N_2, S. 138. — C. Strontiumamid. $Sr(NH_2)_2$, S. 139. — D. Strontiumammonium. $Sr(NH_3)_6$, S. 139. — E. Strontiumhyponitrit. $Sr(NO)_2$, S. 139. — F. Strontiumnitrit. $Sr(NO_2)_2,H_2O$, S. 140. — G. Strontiumnitrat. $Sr(NO_3)_2$, S. 140. — H. Nitrohydroxylaminstrontium. SrN_2O_3,H_2O, S. 143.

A. *Stickstoffwasserstoffsaures Strontium.* SrN_6. — Wird dargestellt wie das Ca-Salz; bildet nach dem Umkristallisieren aus W. flimmernde Blättchen. — Explodiert nicht durch Hämmern, verpufft beim Erhitzen auf einer Metallplatte lebhaft mit rotem Licht, ohne zu schmelzen. In der Schmelzkapillare versprüht es mit rotem Licht bei 194° bis 196°; bei anhaltendem Erhitzen auf 140° bis 150° hinterbleibt metallisches Sr. — Hygroskopisch; die wss. Lsg. reagiert alkal., sie wird durch Eindampfen nicht wesentlich verändert. 100 T. W. lösen bei 16° 45.83 T. des Salzes; A. löst unter gleichen Verhältnissen 0.095 T. desselben, Ae. löst nicht. Curtius u. Rissom (*J. prakt. Chem.* [2] 58, (1898) 287).

	Berechnet von Curtius u. Rissom.		Dennis u. Benedict.	Curtius u. Rissom.		
Sr	87.5	51.02	51.21	50.85		
6N	84	48.98	48.71	48.55	48.64	48.56
SrN_6	171.5	100.00	99.92	99.40		

Dennis u. Benedict (*Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 22; *Am. Chem. J.* 20, (1898) 225).

B. *Strontiumnitrid.* Sr_3N_2. — Wird in gleicher Weise wie Ba_3N_2 (vgl. S. 26) nach der Methode von Maquenne erhalten. Verhält sich wie

Ba_3N_2, ist bei hoher Temp. flüchtig, schmilzt aber schwerer als Ba_3N_2. Es ist von dunkler Farbe und zeigt, angemeißelt, metallischen Glanz. Mit CO entsteht bei Rotglut nur wenig $Sr(CN)_2$, sondern die Zers. verläuft in anderer Richtung. MAQUENNE (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 371).

		MAQUENNE.
Sr	90.36	90.04
N	9.64	9.96
Sr_3N_2	100.00	100.00

C. *Strontiumamid.* $Sr(NH_2)_2$. — Man erhitzt $Sr(NH_3)_6$ im Vakuum auf 50° (vgl. bei D)); entsteht auch beim Erhitzen von Sr in gasförmigem NH_3 auf 200°, jedoch nur unvollkommen; bei 800° bilden sich nur Nitrid und Hydrid. — Weißer Körper. ROEDERER (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1252; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 715).

D. *Strontiumammonium.* $Sr(NH_3)_6$. — Man kühlt Sr auf —70° ab und kondensiert darauf gasförmiges NH_3. Das Sr zerfließt dabei zu einer dunkelblauen Paste von kupferähnlichem Glanz; bei weiterem Zuleiten von NH_3 bildet dieses über der blauen M. eine farblose Schicht, doch tritt beim Schütteln Mischung ein. Nunmehr bringt man die Lsg. in ein Vakuum, welches man erst dann aufhebt, wenn sich der Druck merklich vermindert; die Temp. hält man während dessen auf —45°. Die blaue Farbe macht dabei anfangs einer kastanienbraunen Platz, bis schließlich ein feuerroter Körper hinterbleibt. — Bei weiterem Aufenthalt im Vakuum in der Kältemischung entweicht schließlich sämtliches NH_3, so daß metallisches Sr zurückbleibt. Im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. entweicht $^2/_3$ des NH_3 und außerdem H, und man erhält $Sr(NH_2)_2$. Letztere Umwandlung vollzieht sich bei —30° nur in geringem Maße, bei 0° merklich, bei 20° in einigen Minuten, am besten aber bei 50° (vgl. bei B)). — Beobachtete man den Punkt, bei welchem einerseits gerade kein metallisches Sr mehr sichtbar ist, andererseits ein kurzes Verweilen im Vakuum das Auftreten von metallischem Sr hervorruft, so findet man in dem Prod. bei

Temp.:	—60	—45°	—23°	0°
Mol. NH_3:	6.38	6.26	6.15	6.01

woraus ROEDERER auf die Zus. $Sr(NH_3)_6$ schloß. Ueber die Existenz derartiger Verbb. vgl. jedoch RUFF u. GEISEL (Bd. II, 1, S. 480).

Leitet man bei —40° bis —55° durch die Lsg. von Sr in fl. NH_3 Sauerstoff, so entfärbt sie sich und gibt einen gelatinösen Nd., welcher etwa 20 % SrO_2 und 80 % SrO enthält. CO gibt unter gleichen Bedingungen $Sr(CO)_2$ (vgl. dieses), welches jedoch in Lsg. bleibt. — NO gibt, wenn auch etwas schwieriger, $Sr(NO)_2$. ROEDERER (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 715; auch *Compt. rend.* **140**, (1905) 1252).

E. *Strontiumhyponitrit.* $Sr(NO)_2$, a) *Wasserfrei.* — Entsteht beim Behandeln einer Lsg. von Sr in flüssigem NH_3 mit NO als gelatinöser Nd., welcher nach Vertreibung des NH_3 pulverig erscheint und sich leicht in W. löst. ROEDERER.

b) *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — Nach der Methode von KIRSCHNER zur Darst. von $Ba(NO)_2$, vgl. S. 28, sowie nach derjenigen von MAQUENNE zur Darst. von $Ca(NO)_2$, vgl. dieses. — Eigenschaften wie diejenigen des Ba-Salzes. KIRSCHNER. Beständiger als das Ca-Salz, entwickelt bei 100° im Vakuum noch kein Gas. MAQUENNE. Verliert das W. schwerer als das Ba-Salz. KIRSCHNER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 426) konnte dasselbe im Gegensatz zu Angaben von MAQUENNE bei 100° noch nicht im wasserfreiem Zustande erhalten.

	KIRSCHNER. Berechnet.	KIRSCHNER. Gefunden.	MAQUENNE.
Sr	36.89	36.81	36.80
H_2O	37.85	38.18	38.15
$H_2N_2O_2$	26.08	26.18	11.89 N; ber. 11.79

F. *Strontiumnitrit.* $Sr(NO_2)_2,H_2O$. — 1. Durch Glühen von $Sr(NO_3)_2$, welches sich hierbei wie $Ba(NO_3)_2$, vgl. S. 29, verhält. N. W. FISCHER (*Pogg.* **74**, 115; *J. B.* **1847** u. **1848**, 383). Das unzersetzte $Sr(NO_3)_2$ ist nur schwer entfernbar. LANG (*Pogg.* **118**, (1863) 287). — 2. Nach dem Verf. von HAMPE (*Ann.* **125**, 340; *J. B.* **1863**, 160) zur Darst. von $Ba(NO_2)_2$, vgl. S. 29. — 3. Man setzt $AgNO_2$ mit $SrCl_2$ um, verdampft die M., bis sie eben breiig wird, übergießt sie mit A., saugt sie ab und wäscht mehrfach mit A., der schließlich bei 50° verjagt wird. VOGEL (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 390). — Feine, seidenglänzende Nadeln. LANG. Die genügend eingeengte Lsg. gesteht beim Erkalten zu feinen, fächerförmig auseinandergehenden Nadeln; verdunstet man bei 90°, so erhält man Oktaeder. HAMPE. Nach A. EPPLER (*Z. Kryst.* **30**, (1899) 134) kubisch. {111} und {100}. Unvollkommen spaltbar nach {111}; G^{22} = 2.986. Berechnungsexponent für Na-Licht n = 1.5888, für Li-Licht 1.5870. — Neutral, HAMPE, VOGEL; schwach alkal., LANG. — Luftbeständig, LANG, VOGEL; an feuchter Luft zerfließend, HAMPE. VOGEL, im Exsikkator über H_2SO_4 nicht verwitternd. Gibt erst über 100° sein Kristallwasser ab, verliert dabei seinen Seidenglanz und zersetzt sich ein wenig. An der Luft nimmt das entwässerte Salz im Laufe einiger Tage wieder seinen ursprünglichen Wassergehalt an. Auch beim Eindampfen der Lsg. bei 70 bis 80° kristallisiert das Salz, entgegen Angaben von LANG, mit einem Mol. H_2O. VOGEL. — Sll. in W., swl. in absol. A., HAMPE, LANG, zll. in A. von 90 %, HAMPE. — 100 ccm der wss. Lsg. enthalten bei 19.5° 62.83 g $Sr(NO_2)_2,H_2O$; 100 ccm A. von 90 % enthalten bei 20° 0.42 g des Salzes; unter gleichen Umständen enthält A. von 100 % 0.04 % $Sr(NO_2)_2,H_2O$.

Leitfähigkeit der wss. Lsg. bei 25°: (Λ = Aeq.-Leitfähigkeit; 1000 η = Grammäqu.) *nach* VOGEL:

1000 η	5.0	4.0	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2
Λ	23.9	31.8	40.8	46.0	51.8	58.8	67.6	71.9	76.0	82.1	92.5

1000 η	0.1	0.05	0.01	0.005	∞
Λ	99.0	105	120.4	121	125

		VOGEL. (Mittel)
Sr	44.32	44.33
NO_2	46.58	46.59
H_2O	9.10	9.20
$Sr(NO_2)_2,H_2O$	100.00	100.12

HAMPE fand in den Oktaedern 52.17 % SrO; ber. 52.37. Nach LANG enthalten die wasserfreien Nadeln 57.61 % SrO; ber. 57.66 %.

G. *Strontiumnitrat.* $Sr(NO_3)_2$. a) *Wasserfrei.* — Aus durch HNO_3 zersetzbaren Sr-Verbb. Technisch durch Fällen einer konz. $SrCl_2$-Lsg. mit $NaNO_3$. MUCK (*D. R.-P.* 23372 (1882); *Ber.* **16**, (1883) 2324). — Kristallisiert wasserfrei beim Einengen der Lsg. in der Wärme. Bei 32° ist der aus der wss. Lsg. kristallisierenden Verb. noch Tetrahydrat beigemischt. BAKER (*Chem. N.* **42**, 196; *J. B.* **1880**, 284). — Bildungswärme: (Sr,O_2,N_2O_4): 223.83 Kal. Lösungswärme: $Sr(NO_3)_2,4H_2O$ in 400 Mol. H_2O: —12.29 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117). ($Sr(OH)_2$ verd, $2HNO_3$ verd.): 27.8 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes*, **1877**, 395; *Ref. Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 133). (SrO,N_2O_5, beides fest) = 76.2 Kal. BERTHELOT. Bildungswärme: (Sr,N_2,O_6): 219.85 Kal. Lösungswärme $Sr(NO_3)_2$: —4.62 Kal. THOMSEN (*Ber.* **12**, 2062; *J. B.*

1879, 113). — Durchsichtige Oktaeder und Würfeloktaeder von kühlend stechendem Geschmack. Sie zeigen nach Marbach (*Pogg.* **94**, (1855) 412) Lamellarpolarisation. D. 2.89 Karsten, D. 2.857 Filhol, D.$^{3.9}$ 2.962 Schröder, D.^{16} 2.98 Favre u. Valson. Fluoresciert weder in Röntgen- noch in Becquerelstrahlen. Bary (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). — Verknistert in der Hitze und schmilzt bei Glühhitze unter Zers., wobei anfangs $Sr(NO_2)_2$, später SrO entsteht. Schmp. 570°, Ramsay u. Eumorfopoulos (*Phil. Mag.* [5] **41**, 360; *J. B.* **1896**, 329), 645, Carnelley (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 273). Im Gemisch mit gleichen Gewichtsmengen einer Mischung von KNO_3 und $NaNO_3$ kann es ohne starke Zersetzung geschmolzen werden. Diese Schmelze gibt beim Erkalten bei 295° eine starke Ausscheidung, der flüssige Teil erstarrt von 237° ab und ist bei 214° völlig fest. Maumené (*Compt. rend.* **97**, 1215; *J. B.* **1883**, 120). Die eutektische Mischung mit KNO_3 enthält 25.81% $Sr(NO_3)_2$ und schmilzt bei 285°. Guthrie (*Phil. Mag.* [5] **17**, 462; *J. B.* **1884**, 136). — Verpufft beim Aufstreuen auf glühende Kohlen nur schwach mit roter Flamme.

	Berechnet von Kraut.		Stromeyer.	Cooper.	Richter.
SrO	103.5	48.93	49.38	49.08	48.6
N_2O_5	108	50.07	50.62	50.92	51.4
$Sr(NO_3)_2$	211.5	100.00	100.00	100.00	100.0

b) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Kristallisiert aus der Lsg. bei niederer Temp. (oder beim Ueberschichten mit A., dann in großen, miteinander verwachsenen Blättern), Souchay u. Lenssen (*Ann.* **99**, (1856) 45). Große, wasserhelle, flächenreiche Kristalle des monoklinen Systems. $a:b:c = 0.6547:1:0.8976$; $\beta = 91°10'$. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, p{110}, n{130}, q{011}, k{012}, r{10$\bar{1}$}, o{$\bar{1}$11}, s{$\bar{2}$12}. (110):(1$\bar{1}$0) = *66°25'; (130):(1$\bar{3}$0) = 126°0'; (011):(0$\bar{1}$1) = 83°48'; (021):(0$\bar{2}$1) = *48°20'; (100):(10$\bar{1}$) = *36°40'; ($\bar{1}$11):($\bar{1}\bar{1}$1) = 56°12'; ($\bar{2}$12):($\bar{2}\bar{1}$2) = 29°54'; ($\bar{1}$11):$\bar{2}$12) = 13°9'. Ebene der opt. Achsen {010}. Senarmont. Rammelsberg (*Handb.* **1881**, I, 357). — D.$^{15.5}$ 2.249 Favre u. Valson, D. 2.113 Filhol. Verwittert an der Luft sehr schnell und verliert das W. vollkommen bei 100°. Brooke (*Ann. Phil.* **23**, 289); Souchay u. Lenssen. Schmilzt beim Erwärmen unter Abscheidung von a). Ordway (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **27**, 14; *J. B.* **1859**, 113). Verändert sich beim Ueberleiten von gasförmiger HCl nicht. J. W. Thomas (*J. Chem. Soc.* **33**, 367; *J. B.* **1878**, 215).

c) *Lösung in Wasser und anderen Lösungsmitteln.* — 100 T. W. lösen bei 0° 39.5, Mulder (*Scheikunde Verhandel., Rotterdam* **1864**, 114), 40.16 Poggiale, 43.1 Kremers (*Pogg.* **92**, 499; *J. B.* **1854**, 294), T. $Sr(NO_3)_2$. Bei 100° lösen sich 101.1 T., Mulder, 106.5 T., Kremers, 119.25 T., Poggiale. Nach Mulder lösen sich ferner bei

5	10	20	30	31.3	40	50	60	70	80	90	100	105	107.9°
47.3	54.9	70.8	87.6	90.0	91.3	92.6	94.0	95.6	97.2	99	101.1	102.3	102.9

T. $Sr(NO_3)_2$. Die Löslichkeitslinie steigt bis 31.3° steil an, von dieser Temp. ab verläuft sie viel weniger steil; beide Teile der Linie sind nahezu gerade. Mulder. Vgl. auch Löslichkeitsbestimmungen bei Poggiale und bei Kremers. — Das Kryohydrat enthält auf 100 T. W. 32.4 T. $Sr(NO_3)_2$ und erstarrt bei −5.75°. De Coppet (*Z. physik. Chem.* **22**, 239, *J. B.* **1897**, 101). Das Kryohydrat enthält 25.99% $Sr(NO_3)_2$ und erstarrt (auch bei Ggw. von $Ba(NO_3)_2$ bei −6°. Guthrie (*Phil. Mag.* [4] **49**, 1, 206, 266; *Ausz. Chem. N.* **31**, 49; *J. B.* **1875**, 67; *Phil. Mag.* [5] **1**, 49; *J. B.* **1876**, 49).

D.$^{19.5}$ der Lsg. von % $Sr(NO_3)_2$:	5	10	15	20	25	30	35	40
	1.041	1.085	1.131	1.181	1.235	1.292	1.354	1.422

nach Bestimmungen von Kremers (*Pogg.* **95**, 110; **96**, 62; *J. B.* **1855**, 294) berechnet von Gerlach (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 286). — D.$^{18°}_{4°}$ der $^1/_2$n.-Lsg.: 1.0816. Mac Gregory (*Wied. Ann.* **51**, (1894) 128). — Das Vol. der Lsgg. verschiedenen Gehaltes bei verschiedenen Tempp. läßt sich berechnen nach

der Formel: $V^t = V_0(1 + at + bt^2)$, worin für a und b folgende Konstanten experimentell ermittelt wurden:

Gehalt von 100 g der Lsg. an $Sr(NO_3)_2$	a	b	Gültigkeitsbereich von a und b im Temp.-Intervall
4	0.000098	0.00000377	40 bis 82°
4	0.000055	0.000004775	0 „ 40°
8	0.0001525	0.00000344	40 „ 75°
8	0.000126	0.0000041	0 „ 40°
15	0.0002766	0.000002413	40 „ 75°
15	0.0002038	0.000002685	0 „ 40°
25	0.000371	0.00000176	0 „ 75°

De Lannoy (*Z. physik. Chem.* 18, 443; *J. B.* 1895, 99).

Die Wärmeausdehnung der Lsg. in 100 Mol. H_2O wird zwischen 0 und 60° wiedergegeben durch die Formel: $V^t = 1 + 0.0001787\,t + 0.000003557\,t^2$. Tchernai (*J. Chem. Soc.* 58, 318; *J. B.* 1890, 207). — Sdp. der gesättigten Lsg. (113 g $Sr(NO_3)_2$ auf 100 g W.), 106.8° Griffith, 107.5° bis 108°, Kremers, 107.9° Mulder. Eine Lsg., welche auf 100 T. H_2O enthält:

T. $Sr(NO_3)_2$	12	24	34.8	45	54.4	63.6	72.6	81.4
siedet bei:	100.5°	101°	101.5°	102°	102.5°	103°	103.5°	104°

T. $Sr(NO_3)_2$	89.6	97.6	105	112.2	116.5
siedet bei:	104.5°	105°	105.0°	106°	106.3°.

Bezeichnet man mit p die Konzentration in g-Mol. im Liter, mit i das Verhältnis der mol. Sdp.-Erhöhung zu der für nicht dissoziierte Moleküle berechneten, so ist, wenn:

p:	0.0429	0.0848	0 4142	0.9005
i:	2.24	2.22	2.29	2.34.

Smits (*Z. physik. Chem.* 39, 385; *C.-B.* 1902, I, 517). — Der Gefrierpunkt der Lsgg. liegt für je 1 g $Sr(NO_3)_2$ auf 100 g H_2O 0.184° unter 0°. Rüdorff (*Pogg.* 145, (1868) 607). Befinden sich in 100 g H_2O

g $Sr(NO_3)_2$:	10	20	25	30	35
so gefriert die Lsg. bei:	0.20°	0.185°	0.184°	0.177°	0.179°

De Coppet (*Ann. Chim. Phys.* [4] 24, (1871) 157). — Die mol. Gefrierpunktserniedrigung zeigt ein Minimum bei 0.15-n.Lsgg. $\Delta/m = 4.00°$ in 1.74-n.Lsg. Jones u. Getman (*Z. physik. Chem.* 49, 385; *C.-B.* 1904, II, 1088).

Die Lsg. von 1 Mol. $Sr(NO_3)_2$ in:	50	100	200 Mol. H_2O
besitzt bei 19.51° die spez. Wärme:	0.8169	0.8905	0.9392
und die mol. Wärme:	908	1791	3580

Marignac (*N. Arch. phys. nat.* 55, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, 410; *J. B.* 1876, 69). — Ueber das Absorptionsspektrum der wss. Lsg.: Hartley (*J. Chem. Soc.* 81, 556; *C.-B.* 1902, I, 1037). — Ueber elektrolytische Leitfähigkeit in wss. Lsg.: Long (*Wied. Ann.* 11, 37; *J. B.* 1880, 154). Ausführliche Bestimmungen der Leitfähigkeit s. a. Kahlenberg (*J. Phys. Chem.* [5] (1901) 339); Kohlrausch u. Grüneisen (*Ber. Berl. Akad.* 1904, 1125).

Aequivalentleitfähigkeit $\frac{k}{m} \times 10^8$ *bei 18° (m = ½ Mol. im Liter) nach* Mac Gregory (*Wied. Ann.* 51, (1894) 133):

m	0.0001	0.0002	0.0006	0.001	0.002	0.006	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	3.0
$\frac{k}{m} \cdot 10^8$	1043.5	1035.2	1014.2	1004.7	985.8	943.3	920.0	801.8	746.3	577.2	478	268.4

Temp.-Koeffizient der Leitfähigkeit zwischen 10° und 26°: $\frac{\Delta k}{k_{18}} = 0.0224$. Mac Gregory. — Bei 0° beträgt die Differenz der Aeq.-Leitfähigkeit von

$\mu_{1024}-\mu_{32}$: 10.8 reziproke Ohm. Wöhler (*Ber.* **38**, (1905) 1351). — Ueber Dissoziation in wss. Lsg.: Drucker (*Z. Elektrochem.* **11**, 211; *C.-B.* **1905**, I, 1294).

Löslich in fl. NH_3; diese Lsg. gibt mit der Lsg. von NH_4-Salzen in fl. NH_3 Ndd., und zwar mit NH_4Cl und NH_4Br sofort, mit NH_4J einen kristallinischen, mit $(NH_4)_2CrO_4$ einen flockigen, mit $(NH_4)_2S$ einen sofort auftretenden weißen Nd.; auch NH_4-Borat gibt einen Nd. Franklin u. Kraus (*Am. Chem. J.* **21**, (1899) 1). Daselbst auch über Leitvermögen in NH_3 bei $-35°$. — Unl. in konz. HNO_3. C. Schultz (*Z. Chem.* [2] **5**, 531; *J. B.* **1869**, 229), Rawson (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 113; *J. B.* **1897**, 761). Während sich einzeln in 100 T. W. von 14.5° 62.0 T. $Sr(NO_3)_2$ oder 83.7 T. $NaNO_3$ lösen, enthält die gesättigte Lsg. beider Salze 51.0 T. $Sr(NO_3)_2$ und 66.4 T. $NaNO_3$. Mulder (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 164). — 100 T. W. lösen bei 19° bis 20° einzeln 8.73 T. $Ba(NO_3)_2$ oder 45.94 T. $Sr(NO_3)_2$; trägt man aber in die gesättigte Lsg von $Ba(NO_3)_2$ festes $Sr(NO_3)_2$ ein, so wird fast sämtliches $Ba(NO_3)_2$ in fester Form ausgeschieden und eine Lsg. erhalten, welche in 100 T. 45.96 T. Salz enthält. v. Hauer (*Ber. Wien. Akad.* [2] **53**, 221; *J. B.* **1866**, 59). — Löslich in Aceton. Eidmann (*Dissert. Giessen* **1899**; *C.-B.* **1899**, II, 1014). Löslich in 8500 T. absol. Alkohol, H. Rose (*Pogg.* **110**, 296; *J. B.* **1860**, 637); in 4189 T. absol. A. und in 199.87 T. „gewöhnlichem, rektifiziertem Spiritus". Hill (*Pharm. J.* [3] **19**, 420; *J. B.* **1888**, 551). Löslich in 60000 T. eines Gemenges gleicher Vol. A. und Aether. Rose.

	Berechnet von Souchay u. Lenssen.		Cooper.	Kirwan.	Souchay u. Lenssen.		
Sr	104	36.62	35.4	36.21	35.75	36.98	36.74
N_2O_5	108	38.03	36.8	31.07			
$4H_2O$	72	25.35	27.8	32.72		25.40	25.61
$Sr(NO_3)_2,4H_2O$	284	100.00	100.0	100.00			

Cooper u. Kirwan hatten einen Gehalt von 5 Mol. H_2O angenommen, Souchay u. Lenssen fanden den Gehalt zu 4 Mol. Auch Laurent (*Ann. Chim. Phys.* [3] **36**, 352; *J. B.* **1852**, 361) fand 25.5 % H_2O. — Lescoeur (*Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, 416; *J. B.* **1896**, 335) vermochte kein hydratisches Salz darzustellen. Baker versuchte vergeblich, ein Hydrat mit mehr als 4 Mol. H_2O zu gewinnen.

H. *Nitrohydroxylaminstrontium.* SrN_2O_3,H_2O. — Durch doppelte Umsetzung zwischen $Na_2N_2O_3$ (Bd. II, 1, S. 300) und einem Sr-Salz. Wl. in Wasser. Obiger W.-Gehalt bezieht sich auf ein bei 110° getrocknetes Präparat. Angeli u. Angelico (*Gazz. chim. ital.* **30**, I, (1900) 593).

Strontium und Schwefel.

Uebersicht: A. Strontiummonosulfid. SrS, S. 143. — B. Strontiumtetrasulfid. SrS_4, S. 145. — C. Strontiumpentasulfid. SrS_5, S. 146. — D. Strontiumhydrosulfid. $Sr(SH)_2$, S. 146. — E. Strontiumoxysulfid. $SrO,SrS_4,12H_2O$, S. 146. — F. Strontiumhydrosulfid. SrS_2O_4, S. 147. — G. Strontiumsulfit. $SrSO_3$, S. 147. — H. Strontiumsulfat. a) Normales. α) Kristalloides. $SrSO_4$, S. 147. — β) Kolloides, S. 150. — b) Saures. $SrH_2(SO_4)_2$, S. 150. — J. Strontiumpyrosulfat. SrS_2O_7, S. 150. — K. Strontiumpersulfat. S. 151. — L. Strontiumthiosulfat. SrS_2O_3, S. 151. — M. Strontiumdithionat. $SrS_2O_6,4H_2O$, S. 152. — N. Strontiumtetrathionat. $SrS_4O_6.6H_2O$, S. 152. — O. Strontiumimidosulfat. $Sr_3(NS_2O_6)_2$, S. 152. — P. Strontiumamidosulfat. $Sr(SO_3NH_2)_2,4H_2O$, S. 153. — Q. Ammoniumsulfat-Strontiumsulfat, S. 153.

A. *Strontiummonosulfid.* SrS. *Darstellung.* — B. aus Sr und S vgl. S. 130. — 1. 100 T. $SrSO_4$ liefern bei lebhaftem Glühen im Kohletiegel 64 T. SrS, ber. 65.12 T. Berthier. Die Reduktion des $SrSO_4$ durch Kohle findet leichter statt als diejenige des $BaSO_4$. Man verwendet im allgemeinen ⅓ des Gewichts des $SrSO_4$ an Kohle. Ueber diese Reduktion vgl. besonders auch Verarbeitung der Rohmaterialien. S. 126. Zur Darst. von kristallisiertem SrS erhitzt man nicht länger als 5 Minuten eine Mischung von 100 g $SrSO_4$ und 26 g Kohle, unter Anwendung eines Stromes von 1000 Amp. und 50 Volt. Auch durch Schmelzen des amorphen im elektrischen Ofen erhält man die kristallisierte Form.

MOURLOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 522; auch *Compt. rend.* **127**, (1898) 408). — 2. Man erhitzt nach KESSLER dargestelltes SrS_2O_3, wobei es nach: $2SrS_2O_3 = SrS + SrSO_4 + S + SO_2$ zerfällt, zieht alsdann mit W. aus und verdampft auf dem Wasserbade. KERN (*Chem. N.* **32**, 137; *J. B.* **1875**, 197). — 3. Durch Glühen von $SrSO_4$ mit S unter gleichzeitiger B. von SO_2. VIOLI (*Ber.* **10**, 293; *J. B.* **1877**, 210). — 4. Das durch Reduktion von $SrSO_4$ im H-Strom dargestellte SrS enthält ungefähr $^1/_{13}$ SrO. SCHUMANN (*Ann.* **187**, 286; *J. B.* **1877**, 205). — 5. Bei Einw. von H_2S auf SrO in der Hitze verwandeln sich $^2/_3$ des SrO in SrS. SCHUMANN. Man leitet in der Hitze über SrO oder $SrCO_3$ so lange H_2S, als noch W. entweicht und läßt dann im H-Strome erkalten. MOURELO (*Compt. rend.* **125**, 775; *J. B.* **1897**, 771). — 6. Leitet man wie bei der Darst. des BaS, (S. 33) den Dampf von CS_2 mit Hilfe von H, H_2S oder CO_2 über 100 T. glühendes $SrCO_3$, so entstehen 80.85 T. SrS, ber. 81.02 T. SCHÖNE (*Pogg.* **112**, 197; *J. B.* **1861**, 122).

Physikalische Eigenschaften. — Bildungswärme (Sr,S,aq): 106.65 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, 1; *J. B.* **1878**, 99). Sr + S (fest) = SrS (wasserfrei) + 20 Kal. Lösungswärme: 4.80 Kal. SrS (wasserfrei) + 2HCl (gelöst) = $SrCl_2$ (gelöst) + H_2S (gelöst) + 27.00 Kal. SrO (wasserfrei) + H_2S (gasförm.) = SrS (wasserfrei) + H_2O (gasförm.) + 21.60 Kal. SrS + O (gasförm.) = SrO + S (fest bzw. gasförm.) + 33.60 bzw. 31.00 Kal. SrS + O_4 = $SrSO_4$ + 230.60 Kal. SABATIER (*Compt. rend.* **88**, 651; **89**, 44; *C.-B.* **1879**, 411; *J. B.* **1879**, 109). — Nach BERTHIER dargestellt weiß, körnig, zusammengebacken, aber zerreiblich; nach SCHÖNE rein weißes Pulver, welches sich beim Aufbewahren gelblich färbt. Nicht pyrophorisch. SCHÖNE (*Pogg.* **117**, (1862) 59). Nach MOURLOT bildet die erstarrte Schmelze eine glänzende M., in welcher man u. Mk. Würfel und Oktaeder erkennt. Regulär. $D.^{15}$ des amorphen 3.35, des kristallisierten 3.7. MOURLOT.

Phosphoreszenz usw. — SrS, welches durch Glühen von $SrSO_4$ mit Kohle oder im H-Strome dargestellt ist, bildet einen Leuchtstein, welcher in verschiedenen Farben phosphoresziert; ebenso phosphoreszieren die beim Glühen von $Sr(OH)_2$ mit S, oder von 4 T. $SrCO_3$ mit 3 T. S erhaltenen Gemenge. A. FORSTER (*Pogg.* **133**, 110; *J. B.* **1868**, 197). — Stellt man SrS durch Erhitzen von $SrCO_3$ mit Schwefeldampf in N dar, so phosphoresziert das SrS nur, wenn eine gewisse Temp. bei der Darst. nicht überschritten war und wenn der N-Strom nicht zu lebhaft war. Die Ggw. geringer Spuren von Mn ist für die Phosphoreszenz sehr wichtig. MOURELO (*Compt. rend.* **128**, 427; *C.-B.* **1899**, I, 660). Ueber die Phosphoreszenz von SrS, welches durch Glühen von SrS_2O_3 bzw. $SrSO_3$ erhalten wurde, welches also $SrSO_4$ beigemengt enthält und über die Stärke der Phosphoreszenz bei SrS, welches mit NaCl geglüht worden war: MOURELO (*Compt. rend.* **126**, 420; *C.-B.* **1898**, I, 601). Für die Phosphoreszenz des SrS ist, wie beim CaS, vgl. dieses, Ggw. von Na- oder Li-Salzen notwendig; Rb-Salze erweisen sich im Gegensatz zum BaS wirkungslos, dagegen bewirkt auch Sb_2S_3 das Auftreten einer Phosphoreszenz. BECQUEREL (*Compt. rend.* **107**, 892; *J. B.* **1888**, 553). Bei Ggw. von Mangansalzen ist die Farbe hell grüngelb, bei Ggw. von Bi-Salzen ausgesprochen blaugrün. 0.15 g $MnCO_3$ haben die gleiche Wirkung wie 0.2 g $MnSO_4$ oder $BiONO_3$. MOURELO (*Compt. rend.* **129**, 1236; *C.-B.* **1900**, I, 245). Bereitet man durch Kalzinieren von 100 T. $SrCO_3$, 30 T. S und 5 T. As_2O_3 eine Leuchtmasse, so besitzt dieselbe bläulichgrüne Phosphoreszenz, wenn das $SrCO_3$ durch Ammoniumkarbonat, dagegen gelbgrüne, wenn es durch $NaHCO_3$ gefällt war. VERNEUIL (*Compt. rend.* **103**, 600; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, 302; *J. B.* **1886**, 396). Das am schönsten phosphoreszierende SrS erhält man, wenn man 285 g $SrCO_3$ (unreine Handelsware), 62 g S, 4 g $Na_2CO_3.10H_2O$, 2.5 g NaCl und 0.4 g $BiONO_3$ gut gemischt in einem irdenen Tiegel unter einer zwei cm dicken Schicht von grobem Stärkepulver 5 Stunden auf Rotglut erhitzt und während 10 bis 12 Stunden langsam erkalten läßt. MOURELO (*Compt. rend.* **124**, 1024; *J. B.* **1897**, 772). Die

äußere Beschaffenheit des SrS ist auf seine Fähigkeit zu phosphoreszieren von Einfluß. Mourelo (*Compt. rend.* **124**, 1237; *J. B.* **1897**, 773). Ueber die Beständigkeit der phosphoreszierenden Sulfide an der Luft: Mourelo (*Compt. rend.* **125**, 462; *J. B.* **1897**, 773). Vanino u. Gans (*J. prakt. Chem.* [2] **71**, 196) empfehlen Zusatz von Thorium- oder Bleinitrat. Ein solcher von $CaFl_2$ ist gleichfalls zweckmäßig. Ersatz des S durch Se oder Te liefert keine Leuchtsteine. Ueber den Einfluß der Zusätze: Waentig (*Z. physik. Chem.* **51**, 435; *C.-B.* **1905**, I, 1356). — Die grünblaue Farbe der Phosphoreszenz kann zwar durch die Art der Bereitung verstärkt oder geschwächt, niemals aber im Farbton verändert werden. Diese Tatsache ist auffallend, da das CaS je nach Darst. ganz verschiedene Phosphoreszenzfarben zeigt. Mourelo (*Compt. rend.* **124**, 1521; *J. B.* **1897**, 774). — Ueber die Einw. verschiedener Lichtarten auf die Phosphoreszenz des mit Cu versetzten SrS vgl. Dahms (*Ann. Phys.* [4] **13**, 425; *C.-B.* **1904**. I, 1054). — Das Phosphoreszenzvermögen wird durch inniges Mischen mit nicht phosphoreszierenden Körpern, wie Erdalkalisulfaten nicht auf diese übertragen. Mourelo (*Compt. rend.* **126**, 904, 1508; **127**, 229, 372; *C.-B.* **1898**, I, 918; II, 85, 626, 749). Daselbst auch über die Verunreinigungen des phosphoreszierenden SrS. — Belichtung durch diffuses Licht regt die Phosphoreszenz stärker an, als direktes Sonnenlicht. Mourelo (*Compt. rend.* **128**, 557; *C.-B.* **1899**, I, 822). — Belichtetes SrS phosphoresziert nicht, wenn es auf —100° abgekühlt wird; bei nachfolgender Erwärmung tritt die Phosphoreszenz wieder ein. Pictet u. Altschul (*Z. physik. Chem.* **15**, 386; *J. B.* **1894**, 190). — Die Sr-Leuchtsteine sind den Ba-Leuchtsteinen überlegen. Vanino u. Gans. – Phosphoreszenzspektrum des SrS: Lommel (*Wied. Ann.* **30**, 47; *J. B.* **1887**, 354). — Ueber die Kathodolumineszenz des SrS: Wiedemann u. Schmidt (*Wied. Ann.* **54**, 604; *Z. physik. Chem.* **18**, 529; *J. B.* **1895**, 275).

Chemisches Verhalten. 1. *Amorphes.* — Gibt in der Hitze mit Wasserdampf $SrSO_4$. Schumann. Die Lsg. von SrS in sd. W. setzt beim Erkalten Kristalle von $Sr(OH)_2,8H_2O$ ab. Berthollet (*J. polytechn.* **11**, 315); H. Rose (*Pogg.* **55**, (1842) 430). Die Mutterlauge enthält $Sr(SH)_2$. Zieht man SrS mit einer ungenügenden Menge W. aus, so löst sich hauptsächlich $Sr(SH)_2$; behandelt man den Rückstand abermals mit W., so löst sich fast reines $Sr(OH)_2$. Rose. — Beim Erhitzen von SrS mit S verdampft der überschüssige S vollständig bei seinem Sdp., ohne daß sich Polysulfid bildet. Durch Kochen von SrS mit drei At. S und H_2S wird SrS_4 gebildet, bei Anw. von weniger S entsteht außer SrS_4 noch $Sr(SH)_2$ und $Sr(OH)_2$. Schöne (*Pogg.* **117**, (1862) 70).

2. *Kristallisiertes.* — W. zersetzt augenblicklich; W.-Dampf entwickelt bei gelindem Erhitzen H_2S. — O reagiert beim Erhitzen unter Erglühen und B. von $SrSO_4$, aber nicht von SO_2. — Fl reagiert schon in der Kälte unter B. von SFl_6 und $SrFl_2$. — H reduziert in starker Glühhitze nicht. Kohle jedoch verdrängt im elektrischen Strom von 50 Volt und 1000 Amp. den S vollständig unter B. von SrC_2. — Oxydationsmittel, wie PbO_2, $KClO_3$ oder KNO_3 reagieren bei gelindem Erhitzen sehr heftig. — P_2O_5 veranlaßt unter Erglühen B. von SO_2. — PCl_3, $AsCl_3$, $POCl_3$, CrO_2Cl_2 reagieren unter lebhafter Glüherscheinung, wobei Sulfide des As, des P, usw. entstehen. Mourlot.

	Berechnet von Mourlot.	Berthier.	Mourlot.	
Sr	73.26	73.17	73.62	73.39
S	26.74	26.83	26.57	26.44
SrS	100.00	100.00	100.19	99.83

B. *Strontiumtetrasulfid.* SrS_4. a) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Verdunstet man die Mutterlauge von b) im Vakuum bei 20° bis 25°, so kristallisieren entweder alsbald oder aus der sich bildenden übersättigten Lsg. nach einiger Zeit hellgelbe, warzenförmig gruppierte Kristalle. Dieselben zerfließen mit W. sehr leicht zu einem dunkelgelben Sirup; in Berührung mit Luft und W. entsteht $SrO,SrS_4,12H_2O$. — Beim Erhitzen auf 100° zersetzt es sich analog dem BaS_4, vgl. S. 37. Verhalten gegen S vgl. SrS_5; durch CS_2 wird es nicht verändert. Schöne (*Pogg.* **117**, 58; *J. B.* **1862**, 128).

			SCHÖNE (Mittel).
Sr	87.70	34.91	33.87
S	128	50.79	52.21
H_2O	36	14.30	13.33
$SrS_4,2H_2O$	351.70	100.00	99.41

b) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Man kocht SrS mit W. unter Zusatz von drei At. S und verdunstet das Filtrat im Vakuum bei höchstens 16°; derart erhält man aus 100 T. SrS und 80 T. S (ber. 80.54 T.) 266.25 T. eines steifen, roten Sirups, welcher im Vakuum nicht mehr an Gewicht verliert und welcher bei +5° bis 8° zu einer roten, strahlig kristallinischen M. erstarrt. — Braunroter Sirup oder gelblichrote, strahlig kristallinische M., Schmp. 25°. Durch Zusammenbringen der fl. Verb. a) und b) mit sehr wenig W. und Abkühlen in schönen, großen, orangegelben, durchsichtigen Säulen erhältlich. Sehr zerfließlich. Verliert bei 100° 4 Mol. H_2O und geht in a) über. SCHÖNE.

			SCHÖNE.
Sr	87.70	27.06	26.50
S	128	39.53	38.14
H_2O	108	33.41	
$SrS_4,6H_2O$	423.70	100.00	

c) *Wässrige Lösung.* — Dieselbe oxydiert sich an der Luft unter Abscheidung von S und von $SrCO_3$ und B. von SrS_2O_3; bei sehr beschränktem Luftzutritt wird die Färbung zunächst dunkel und es bildet sich $SrO,SrS_4,12H_2O$. (Vgl. E). Die Lsg. entwickelt mit Säuren H_2S, nicht aber mit $MnCl_2$, und scheidet S ab. A. fällt einen gelben, schleimigen Nd., welcher vielleicht aus a) besteht; Kristalle bilden sich hierbei nicht. SCHÖNE.

C. *Strontiumpentasulfid.* SrS_5. — Verdunstet man die in der Kälte mit S gesättigte Lsg. von SrS_4, welche auf 1 At. Sr 5 At. S enthält, BERZELIUS (*Pogg.* **6**, (1826) 442), im Vakuum bei 20°, so hinterbleibt eine sehr hygroskopische, amorphe, hellgelbe M., welche nach dem Trocknen bei 100° 11.46 % ihres Gew. an S beim Ausziehen mit CS_2 verliert, während 89.05 % $SrS_4,2H_2O$ zurückbleiben (ber. 88.72 % und 11.28 %). Das SrS_5 wird also beim Eindampfen zersetzt. Seine wss. Lsg. nimmt bei Siedetemperatur noch mehr S auf, welcher sich beim Erkalten wieder abscheidet. SCHÖNE.

D. *Strontiumhydrosulfid.* $Sr(SH)_2$. — 1. Man sättigt eine wss. Lsg. von $Sr(OH)_2$ oder in W. suspendiertes SrS mit H_2S. BERZELIUS (*Pogg.* **6**, (1826) 442). — 2. Man löst SrS in sd. W. und läßt das $Sr(OH)_2$ auskristallisieren. H. ROSE (*Pogg.* **55**, (1842) 430). — Bildungswärme (Sr,S_2,H_2,aq): 123.68 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, 1; *J. B.* **1878**, 99). — Die nach 1) erhaltene Fl. hinterläßt beim Verdunsten im Vakuum über H_2SO_4 große, gestreifte, anscheinend vierseitige Säulen, die sich in trockenem Zustande an der Luft mehrere Tage lang nicht verändern. Sie schmelzen beim Erhitzen in ihrem Kristallwasser, verlieren dieses unter Aufkochen und hinterlassen SrS als weißes Pulver. BERZELIUS. — Die wss. Lsg. entwickelt beim Kochen reichliche Mengen von H_2S, noch leichter als $Ba(SH)_2$ dieses tut, und setzt bei jedesmaligem Abkühlen Kristalle von $Sr(OH)_2,8H_2O$ ab, welche erst bei starker Konzentration mit solchen von $Sr(SH)_2$ vermengt sind. BERTHOLLET. H. ROSE.

E. *Strontiumoxysulfid.* $SrO,SrS_4,12H_2O$. — Man läßt auf eine konz. Lsg. von SrS_4 in W. oder A. geringe Mengen von Luft einwirken. SCHÖNE. GEUTHER (*Ann.* **224**, (1884) 198) hält es für möglich, daß in diesem auch von ihm gewonnenen Prod. ein Gemisch von Polysulfid und Thiosulfat vorliege, bringt jedoch hierfür keine Beweise. — Schön rubinrote, durchsichtige Kristalle, einfache Rhomboeder. Entwickelt beim Erhitzen im Glasrohr H_2O, H_2S und S und hinterläßt ein weißes Gemenge von SrS, $SrSO_4$ und anscheinend auch von $SrSO_3$. — Reagiert alkal. In der Mutterlauge wird es bei weiterer Einw. von Luft unter

Oxydation und B. von S und SrS_2O_3 wieder zerstört. Mit W. bildet es eine gelbe Lsg. unter Abscheidung von $Sr(OH)_2$; diese Lsg. entwickelt beim Versetzen mit HCl Schwefelwasserstoff und scheidet S ab. Mit $BaCl_2$ erhält man in dieser Lsg. keine Rk. auf H_2SO_4, mit chlorwasserstoffsaurer Lsg. von As_2O_3 keine solche von $H_2S_2O_3$. — Unl. in A., Ae. und CS_2. SCHÖNE (*Pogg.* **117**, (1862) 58).

			SCHÖNE (Mittel).
2Sr	174.7	32.76	33.17
4S	128	23.91	25.15
O	216	40.35	38.55
$12H_2O$	16	2.98	3.13
$SrO,SrS_4,12H_2O$	534.7	100.00	100.00

F. *Strontiumhydrosulfit.* SrS_2O_4. — Man leitet unter allmählicher Erwärmung auf 70° lange Zeit SO_2 über SrH_2, wobei man vorteilhaft den Druck über Atmosphärendruck erhöht. Bei der Rk. entweicht H. — Löslich in Wasser. MOISSAN (*Compt. rend.* **135**, (1902) 645; *Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 10; *Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 312).

G. *Strontiumsulfit.* $SrSO_3$. a) *Wasserfrei.* — Wird aus Lsgg. von Alkalisulfiten durch Lsgg. von Sr-Verbb. als weißes, geschmackloses Pulver gefällt, aus dessen Lsg. in wss. SO_2 die Verb. in Kristallkörnern anschießt. — Geht an der Luft langsam in $SrSO_4$ über. Beim Erhitzen entweichen SO_2 und Schwefel, MUSPRATT (*Ann.* **50**, (1844) 274); beim Glühen hinterbleibt ein Gemenge von SrS und $SrSO_4$, welches gelb oder gelbgrün phosphoresziert. FORSTER (*Pogg.* **130**, 106; *J. B.* **1868**, 197). — L. bei Zimmertemperatur in etwa 30000 T. Wasser. AUTENRIETH u. WINDAUS (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 293). Bei Ggw. von überschüssigem Na_2SO_3 ist die Löslichkeit ungefähr dieselbe, wie diejenige des $SrSO_4$ in einer Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$. DE KONINCK (*Bull. soc. chim. Belg.* **19**, 86; *C.-B.* **1905**, II, 572).

		RÖHRIG.	
SrO	61.79	61.53	61.79
SO_2	38.21		
$SrSO_3$	100.00		

RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 232).

b) *Mit* $^1/_2$ *Mol.* H_2O. — SEUBERT u. ELTEN (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 58) erhielten die Verb. im Gegensatz zu allen früheren Forschern bei verschiedenen Darst. stets mit $^1/_2$ Mol. H_2O, niemals wasserfrei. So z. B. beim Zusammengießen von $^1/_{10}$ n. Lsgg. von $Sr(NO_3)_2$ und Na_2SO_3 bei gewöhnlicher Temp. ebenso wie bei Siedetemperatur. Auch beim Kochen mit viel W. änderte sich die Zus. nicht.

			SEUBERT u. ELTEN.	
Sr	87.3	49.56	49.89	50.63
SO_3	79.86	45.34	45.35	45.41
$^1/_2H_2O$	8.98	5.10		
$SrSO_3,{}^1/_2H_2O$	176.14	100.00		

H. *Strontiumsulfat.* a) *Normales.* $SrSO_4$. α) *Kristalloides.* — In der Natur als Cölestin. — I. *Darstellung und physikalische Eigenschaften.* — 1. SrO erhitzt sich auf Zugabe von konz. H_2SO_4, ohne daß Erglühen stattfindet. FONTENELLE u. QUESNEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* **37**, (1828) 223); bei Anwendung größerer Mengen kann sich die Erhitzung bis zum Glühen steigern. KASTNER (*Kastn. Arch.* **16**, 229). — 2. Wird durch verd. H_2SO_4 oder durch Sulfate aus den verd. Lsgg. der Sr-Verbb. als weißer, pulveriger, kristallinischer, aus der konz. Lsg. als anfangs amorpher, flockiger, später pulverig kristallinischer Nd. gefällt. Ueber Fällung in alkohol. Lsg. vgl. β). In Gelatinegallerten erfolgt die Nd.-Bildung ohne Schichtenbildung. HAUSMANN (*Z. anorg. Chem.* **40**, 110; *C.-B.* **1904**, II, 409). — 3. Durch Einw. von Wasserdampf auf SrS in der Hitze. SCHUMANN (*Ann.* **187**, 286; *J. B.* **1877**, 265). — Künstliche Cölestinkristalle erhält man durch Eintropfen von verd. H_2SO_4 (5 g H_2SO_4 in 3 l H_2O) in

eine auf dem Wasserbade erhitzte Lsg. von 22 g wasserfreiem $SrCl_2$ in 3 l H_2O und 14-tägiges Stehenlassen. $D.^{15}$ 3.999. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 26, 103; *C.-B.* 1903, II, 845). Oder auch durch Erhitzen von gefälltem $SrSO_4$ mit überschüssiger, mit dem doppelten Vol. W. verdünnter HCl auf 150°, Erkaltenlassen und mehrfaches Wiederholen dieser Operation. BOURGEOIS (*Compt. rend.* 105, 1072; *J. B.* 1887, 384). Durch Schmelzen von K_2SO_4 mit überschüssigem $SrCl_2$ (oder aus der Lsg. in konz. H_2SO_4, STRUVE, C. SCHULTZ, vgl. b) erhält man Kristalle, welche die Winkel des Cölestins, aber auch manche an diesen nicht beobachtete Verwachsungen zeigen. MANROSS (*Ann.* 82, 350; *J. B.* 1852, 9). — Der Cölestin kristallisiert rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.7696 : 1 : 1.2551. Wichtigste Formen: c{001}, q{011}, r{102}, p{110}, o{111}. Kristalle meist langprismatisch nach der b-Achse. (110) : (1$\bar{1}$0) = *42°34'; (102) : (10$\bar{2}$) = *78°49'; (011) : (0$\bar{1}\bar{1}$) = 104°0'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 67°17'; (001) : (111) = 64°21'. Vollkommen spaltbar nach c, ziemlich vollkommen nach m, deutlich nach b{010} und o. Ebene der optischen Achsen b, a erste Mittellinie. DANA (*Syst.* 1892, 905). — Bildungswärme: (Sr,O_2,SO_2): 259.82 Kal.; $(Sr(OH)_2aq, SO_3aq)$: 30.71 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 16, 97; *J. B.* 1877, 117). (SrO, SO_3, beides fest): 95.6 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes* 1877, 395; Ref. *Wied. Ann. Beibl.* 1, (1877) 666; *J. B.* 1877, 128). H_2SO_4 (fest) + $Sr(OH)_2$ (fest) = $SrSO_4$ (fest) + $2H_2O$ (fest) + 118 Kal. BERTHELOT. Die Lösungswärme ist bei gewöhnlicher Temp. fast Null, wenig unterhalb 15° positiv, oberhalb 25° negativ. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 9, 43; *J. B.* 1876, 82). — D. des gefällten 3.59 KARSTEN, 3.77 FILHOL, 3.707 SCHRÖDER; D. der künstlichen Kristalle 3.96 STRUVE, 3.927 MANROSS; D. des Cölestins 3.86 MOHS, 3.949 SCHRÖDER, 3.953 und 3.97 BREITHAUPT, 3.96 BEUDANT, 3.962 bei 0° KOPP, 3.6679 bis 3.9702 SCHWEITZER (*Proc. Am. Assoc. Advancement of sci.* 1877; *J. B.* 1877, 1054). — Geschmacklos. — Schmilzt bei hoher Temp. zu einer glasartigen Masse. Verliert im Schmelzraum der Bunsenflamme, BUNSEN, beim Weißglühen im Tiegel, DARMSTADT (*Z. anal. Chem.* 3, (1864) 376), einen Teil seines SO_3 und reagiert dann alkal. Glüht man 0.4 g $SrSO_4$ 30 Minuten lang auf dem Schlösing'schen Gebläse, so entweicht sämtliches SO_3 und etwas SrO und es hinterbleibt ein kristallinischer, durch Pt grün gefärbter Rückstand. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 12, (1867) 419).

II. *Chemisches Verhalten.* — Beim Glühen mit Kohle oder durch Reduktion in der Hitze mit H geht es in SrS über. Vgl. S. 143. Das mit H dargestellte SrS enthält ungefähr $^1/_{18}$ SrO. SCHUMANN. S, reduziert beim Glühen gleichfalls zu SrS unter B. von SO_2. VIOLI (*Ber.* 10, 293; *J. B.* 1877, 210). — Feuchtes CO reduziert in der Hitze unter B. von CO_2 und H_2S. JACQUEMIN (*Compt. rend.* 46, 1164; *J. B.* 1858, 86). — Fe reduziert unter B. von Fe_2O_3 und SrS, jedoch ist die hierzu erforderliche Temp. höher als diejenige für die Reduktion des $CaSO_4$ oder $BaSO_4$. Zn bildet ohne Feuererscheinung ein Gemenge von SrO, ZnO und SnS. D'HEUREUSE (*Pogg.* 75, 277; *J. B.* 1847 u. 1848, 372). — As_2O_3 vertreibt in der Hitze das SO_3. MORETTI (*Schw.* 9, (1813) 169). Die Zers. durch gasförmige HCl ist bei dunkler bis Kirschrotglut vollständig. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 78, (1874) 593); HENSGEN (*Ber.* 9, (1876) 1674; *J. B.* 1876, 176). — In geschmolzenem $NaNO_3$ lösen sich 1.845 % $SrSO_4$. GUTHRIE (*J. Chem. Soc.* 47, 94; *J. B.* 1885, 112).

Beim Behandeln mit $BaCl_2$-Lsg. verwandelt es sich innerhalb 137 Minuten zu 50 %, innerhalb einiger Stunden vollständig in $SrCl_2$. CHRUSTSCHOFF u. MARTINOFF (*Compt. rend.* 104, 571; *Ann. Chim. Phys.* [6] 11, 234; *J. B.* 1887, 9). Ueber das Gleichgewicht zwischen $SrCl_2$ und H_2SO_4 bei verschiedenen Tempp. und Konzz.: MUIR u. SLATER (*J. Chem. Soc.* 37, 60; *J. B.* 1880, 10). — NH_4Cl zersetzt beim Kochen geringe Mengen von $SrSO_4$. TREUMANN (*Dissert. Breslau* 1864). — Kalte wss. Lsg. von Ammoniumkarbonat zerlegt $SrSO_4$ vollständig, auch bei Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$; ebenso wirken Alkalikarbonate und -bikarbonate (auch $MgCO_3$, GRÜNEBERG (*Ber.* 11, 1701; *J. B.* 1878, 1133)) bei längerem Stehen oder bei kürzerem Kochen; auch hier ist die Ggw. von

Alkalisulfaten nicht hinderlich. Beim Schmelzen gleicher Mol. von $SrSO_4$ und Na_2CO_3 (die Mischung schmilzt leicht; die Schmelze ist nach dem Erstarren undurchsichtig weiß, steinig, von unebenem, sehr wenig kristallinischem Bruch. BERTHIER) hinterbleibt nach dem Auswaschen mit k. W. ein in HCl völlig löslicher Rückstand, doch fällt A. aus der Lsg. 5 % $SrSO_4$. H. ROSE (*Pogg.* **95**. 284; *J. B.* **1855**, 275). Auch nach MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* [3] 51. (1857) 328) ist $SrSO_4$ durch vierstündiges Kochen mit der äquivalenten Menge Na_2CO_3 fast völlig zersetzbar. Andererseits wird $SrCO_3$ durch Alkalisulfate auch bei anhaltendem Kochen nicht zersetzt; $(NH_4)_2SO_4$ zersetzt in der Hitze, nicht in der Kälte. H. ROSE. Vgl. auch REINSCH (*N. Jahrb. Pharm.* **34**, 11; *J. B.* **1870**, 311); ARZRUNI (*Ber.* **5**. 1043; *J. B.* **1872**, 1140). Die Ansichten MEYERHOFFER's über die analogen Verhältnisse bei $BaSO_4$ können jedenfalls auch hier Anwendung finden. — Kocht man äquivalente Mengen $SrSO_4$ und Na_2HPO_4 vier Stunden lang mit W., so werden 44.12 % des $SrSO_4$ in Phosphat verwandelt. MALAGUTI.

III. *Lösung.* — Wl. in k., noch weniger in sd. Wasser. 1 Liter W. von 11° bis 15° löst 0.066 g. BRANDES u. SILBER (*Br. Arch.* **33**, 61); 0.145 FRESENIUS; 0.154 bis 1.167 MARIGNAC, 0.187 KREMERS; 0.278 ANDREWS. Ein Liter W. löst bei 18° 114 mg künstliches oder natürliches $SrSO_4$. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **50**, 355; *C.-B.* **1905**, I, 200). Löslich im Mittel in 8000 T. k. W., doch schwankt die Löslichkeit zwischen 7500 und 10288 T. Wasser. SCHWEITZER. Ein Liter sd. W. löst 0.104 g FRESENIUS, 0.282 g BRANDES u. SILBER. Beim Fällen einer Lsg. von $Sr(OH)_2$ mit H_2SO_4 bleibt 1 T. $SrSO_4$ in 700 T. H_2O gelöst. MARIGNAC. — Die maximale Empfindlichkeit der Fällungsreaktion von $SrCl_2$ mit $(NH_4)_2SO_4$ wird erreicht bei einem, die theoretische Menge um das vierfache übersteigenden Ueberschuß an $(NH_4)_2SO_4$. Ein Ueberschuß bis zur 200-fachen Menge ist ohne Einfluß, bei noch größerem Ueberschuß wird die Fällung verlangsamt. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei einem Gehalt von 5.93 mg $SrSO_4$ in 100 ccm, entsprechend der Löslichkeit 1 : 20000, DE KONINCK (*Bull. soc. chim. Belg.* **19**, 86; *C.-B.* **1905**, II, 572). Es lösen sich in 100 g H_2O bei:

Temp.	0° bis 5°	10° bis 12°	20°	30°	50°	80°	90°	95° bis 98°
g $SrSO_4$	0.0983	0.0994	0.1479	0.1600	0.1629	0.1688	0.1727	0.1789

WOLFMANN (*Oesterr. Z. Zuckerind.* **25**, 986; *C.-B.* **1897**, I, 632). Daselbst auch Löslichkeit bei Temp. oberhalb 100°.

Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. bei 18°: k = 116. Hieraus berechnet sich der Gehalt der Lsg. zu 107 mg im Liter. Der selbe ändert sich bei Temperaturschwankungen um 18° herum nicht. KOHLRAUSCH u. ROSE (*Wied. Ann.* **50**. 127; *J. B.* **1893**, 102); vgl. auch HOLLEMANN (*Z. physik. Chem.* **12**, 125; *J. B.* **1893**, 100).

Aequivalentleitfähigkeit der wss. Lsg. bei 18° (m = ½$SrSO_4$ im l), nach MAC GREGORY u. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **51**, (1894) 133):

m	0.000157	0.000313	0.000619	0.000780	0.001260
$k \cdot 10^{10}$	17.2	32.8	62.2	77.1	120.2
$k/m \cdot 10^{8}$	1096	1048	1005	988	954

Leitfähigkeit eines ccm-Würfels der gesättigten Lsg. bei 18° in reciproken Ohm: $\lambda.\ 10^6 = 127$. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44**. 197; *C.-B.* **1903**, II, 275). Die äquivalente Leitfähigkeit in 100 %iger H_2SO_4 ergab für v = 32 den Wert 89.3. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **29**. 371; *C.-B.* **1902**, I, 700).

Ein Liter k. HCl von 8.5 % löst 2.11 g, ein Liter k. HNO_3 von 4.8 % 2.31 g, ein Liter Essigsäure von 15.6 % löst 0.1275 % $SrSO_4$. FRESENIUS. Ueber Löslichkeit in H_2SO_4 vgl. b). Die Löslichkeitsverhältnisse in verd. Säuren sind ähnlich wie diejenigen beim $BaSO_4$, vgl. daselbst. OSTWALD u. BANTHISCH (*J. prakt. Chem.* [2] **29**, 52; *J. B.* **1884**, 18). Daselbst auch Zahlenangaben über die Löslichkeit in verd. HCl, HNO_3, Monochloressigsäure und Ameisensäure. — Unl. in NH_4Cl-Lsg., BRETT, unl. in konz. wss. $(NH_4)_2SO_4$, welches Verwandlung in eine Doppelverb. (vgl. diese) bewirkt. H. ROSE. Löst sich im Gegensatz zu

$BaSO_4$ langsam aber vollständig in wss. NaCl. WACKENRODER. Auch wss. $CaCl_2$, $MgCl_2$ und KCl lösen reichlicher als H_2O. VIRCK (*Z. anal. Chem.* **1**, 473; *J. B.* **1862**, 127). Zahlenangaben über die Löslichkeit bei Ggw. von Chloriden und Nitraten der Alkalien und Erdalkalien sowie von Salzen starker organischer Säuren mit anorganischen Basen bei verschiedenen Tempp. vgl. WOLFMANN (*Oesterr. Z. Zuckerind.* 25, 986; *C.-B.* **1897**, I, 632). — W. welches Na_2SO_4 enthält löst spärlicher als reines; noch weniger löst H_2SO_4-haltiges Wasser. ANDREWS (*Phil. Mag. Ann.* 7, (1831) 406); ein Liter H_2SO_4-haltiges W. löst 83 bis 91 mg $SrSO_4$, FRESENIUS; auch aus der Lsg. in NaCl wird durch Zusatz von H_2SO_4 das $SrSO_4$ gefällt. WACKENRODER. — Unl. in $Na_2S_2O_8$, DIEHL, unl. in absol., kaum l. in verd. Alkohol.

	Berechnet von MANROSS.	STROMEYER.	MANROSS. Kristalle.	KLAPROTH. Cölestin.	VAUQUELIN. Cölestin.
SrO	56.36	57	57.148	58	54
SO_3	43.64	43	42.827	42	46
$SrSO_4$	100.00	100	99.975	100	100

Der Cölestin enthält häufig kleine Mengen von $BaSO_4$ oder $CaSO_4$, nach ARZRUNI nur letzteres; auch $CaCO_3$, Al_2O_3, SiO_2 und H_2O; der Cölestin von Jena ist infolge eines Gehaltes an Phosphat des Fe blau gefärbt. WITTSTEIN. Vgl. die Anal. in *Dana's Syst.* 6. Aufl., 905, ferner AUERBACH (*Ber. Wien. Akad.* **59**, [1] 549; *J. B.* **1869**, 1238), ARZRUNI (*Ber.* 5, 1043; *J. B.* **1872**, 1140).

β) *Kolloidales.* — Ueber B. von kolloidalem $SrSO_4$ durch Zusatz von A. bei der Fällung vgl. v. WEIMARN (*Z. Chem. u. Ind. der Kolloide* 2, 76; *C.-B.* **1907**, II, 1293).

b) *Saures.* $Sr(HSO_4)_2$: *wasserfrei und mit* 1 *Mol.* H_2O. — $SrSO_4$ löst sich in sd. konz. H_2SO_4, durch W. wird es aus dieser Lsg. wieder gefällt. HOPE (*Trans. Roy. Soc. Edinburgh* **4**, (1792) 3), KLAPROTH (*Crell. Ann.* **1794**, [1] 99), MORETTI (*Schw.* 9, (1813) 169). $SrCl_2$ verhält sich ebenso. NICKLÈS (*J. Pharm.* [3] **45**, 402; *J. B.* **1864**, 190). Die Sr-Verbb. lösen sich in H_2SO_4 meist schwieriger als die Ba-Verbb. 100 T. konz. H_2SO_4 lösen 2.2 T., LIÈS-BODART u. JACQUEMIN (*Compt. rend.* **46**, 1206; *J. B.* 1858, 123), 5.68 T., STRUVE (*Z. anal. Chem.* **9**, 34; *J. B.* **1870**, 237); 1 g löst sich in 1256 g H_2SO_4 von 91 %. VARENNE u. PAULEAU (*Compt. rend.* **93**, 1016; *J. B.* **1881**, 206); 100 T. rauchende H_2SO_4 lösen 9.77 T. $SrSO_4$. STRUVE. Die Lsg. scheidet beim Erkalten kleine, glänzende Kristalle von $SrSO_4$ aus. STRUVE. Bei 70° lösen sich in 100 T. H_2SO_4 von D. 1.843, 14 T. $SrSO_4$, aus welcher Lsg. bei höherer Temp. tafelförmige, rhombische Kristalle ausfallen; erhitzt man diese in der Lsg. noch höher, so treten an ihrer Stelle kubische und oktaedrische Kristalle auf. GRASIDE (*Chem. N.* **31**, 245; *J. B.* 1875, 198). $SrSO_4$ löst sich zu 15 % in sd., noch reichlicher in 100° heißer H_2SO_4; aus diesen Lsgg. scheidet sich beim Erkalten nichts ab, beim Verdunsten kristallisiert $SrSO_4$. Digeriert man aber die Lsgg. mit überschüssigem $SrSO_4$ bei wenig erhöhter Temp. oder löst man in ihnen K_2SO_4, so erhält man α) in körnigen Kristallen, die beim Erhitzen teilweise schmelzen. An feuchter Luft scheidet die Lsg. kleine, glänzende Blättchen des wasserhaltigen Salzes β) ab. C. SCHULTZ (*Pogg.* **133**, 147; *J. B.* **1868**, 153).

	α)		SCHULTZ.
Sr	88	31.20	30.41
2H	2	0.71	0.75
$2SO_4$	192	68.09	68.66
$Sr(HSO_4)_2$	282	100.00	99.82

	β)		SCHULTZ
Sr	88	29.34	29.05
4H	4	1.33	1.38
$2SO_4$	192	5.33	
O	16	64.00	64.42
$SrH_2(SO_4)_2,H_2O$	300	100.00	

J. *Strontiumpyrosulfat.* SrS_2O_7. — Durch Uebergießen von fein gepulvertem $SrSO_4$ mit SO_3. Lockere oder schwach gesinterte M., die an der Luft lebhaft Feuchtigkeit anzieht und in Berührung mit W. unter starker Erhitzung heftig zischt. SCHULZE (*Ber.* **17**, (1884) 2707). — Enthielt 29.57 % durch Erhitzen austreibbares SO_3; ber. 30.36 %.

K. *Strontiumpersulfat.* — Sll. und nur schwer kristallisiert zu erhalten. MARSHALL (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 396; *J. B.* **1897**, 521).

L. *Strontiumthiosulfat.* SrS_2O_3. — 1. Man läßt die Lsg. von SrS an der Luft stehen oder leitet SO_2 ein bis Entfärbung eingetreten ist, HERSCHEL, wobei im ersteren Falle $SrCO_3$, im letzteren S (und viel $SrSO_4$, KESSLER (*Pogg.* **74**, 281; *J. B.* **1847 u. 1848**, 367)) ausfällt. Beim Vermischen mit A. scheidet sich das Thiosulfat in zarten, atlasglänzenden Kristallen ab, GROTTHUSS (*Schw.* **9**, (1813) 334); beim Abdampfen erhält man dasselbe in durchsichtigen, rhomboedrischen Kristallen. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* **85**, (1813) 199; **95**, (1815) 165). — 2. Man vermischt die h. konz. Lsg. von $Sr(NO_3)_2$ oder von $SrCl_2$ mit der ber. Menge von $Na_2S_2O_3$ und läßt kristallisieren oder vermischt mit Alkohol, KESSLER, besser mit Methylalkohol, KERN.

a) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Durch Eindampfen der wss. Lsg. nicht unter 50°. Kleine, prismatische Kristalle, KESSLER. Durchsichtig, glänzend, meist dick tafelförmig nach der Symmetrieebene oder kurz prismatisch nach der Vertikalachse, höchstens $^1/_2$ mm dick und 1 mm lang. Zersetzt sich bereits bei 100°, noch bevor das W. entwichen ist. — Monoklin; a : b : c = 0.7664 : 1 : 0.7671; β = 92°31'. Beobachtete Formen: b{010}, a{100}, m{210}, n{320}, o{$\bar{1}$11}, r{$\bar{1}$01}. Dicktafelig nach b; Prismenzone meist gestreift. (010) : (210) = *69°3'; (010) : ($\bar{1}$11) = *63°24'; ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01) = *44°58'; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = 40°45'; ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$11) = 37°34'; (110) : (320) = 62°57'. Oft Zwillinge nach a. FOCK u. KLÜSS (*Ber.* **22**, (1889) 3310).

		Berechnet von FOCK u. KLÜSS.	FOCK u. KLÜSS.	KESSLER.
SrO	103.5	47.59	46.81	47.60
S_2O_2	96	44.14	43.82	
H_2O	18	8.72		
SrS_2O_3,H_2O	217.5	100.00		

b) *Mit 5 Mol.* H_2O. — Sehr große und glänzende, schöne Kristalle des monoklinen Systems. a : b : c = 1.2946 : 1 : 2.5848; β = 107°32'. Beobachtete Formen: c{001} vorherrschend, q{011}, o{111}, ω{$\bar{1}$11}, v{211}, φ{$\bar{2}$11}. (011) : (0$\bar{1}$1) = 135°50'; (111) : (001) = 60°48'; ($\bar{1}$11) : (001) = *80°44'; (111) : (1$\bar{1}$1) — 89°30'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = *103°26'; (211) : (001) = 64°6'; ($\bar{2}$11) : (001) = 87°26', (211) : (2$\bar{1}$1) = 58°32'; ($\bar{2}$11) : ($\bar{2}\bar{1}$1) = 112°48'. Zwillinge nach c; spaltbar nach c. MARIGNAC. RAMMELSBERG (*Handb.* **1881**, I, 490). — Neutral gegen Pflanzenfarben, schmeckt anfangs fade, dann schweflig. Luftbeständig, GAY-LUSSAC, verwittert an der Luft langsam, schließlich zerfallen die Kristalle zu Staub. MARIGNAC (*Recherch.* 28). Verliert bei 50 bis 60° sein Kristallwasser ohne weitere Zers., GAY-LUSSAC. Verliert bei 100° 24.7 % oder 4 Mol. H_2O, LETTS (*J. Chem. Soc.* **23**, 424; *J. B.* **1870**, 235), 24.78 % H_2O, AUTENRIETH u. WINDAUS (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 293), ber. 24.9 %. Bei 200° entweichen noch 4.1 %, also die Hälfte des noch vorhandenen W., der Rest entweicht nicht ohne Zers. LETTS. Verliert das W. noch nicht bei 60°, enthält bei 180° noch 6 % H_2O und zersetzt sich bei etwas höherer Temp. in H_2O, S und etwas SO_2, sowie in einen weißen, pulverigen Rückstand von SrS, $SrSO_3$ und $SrSO_4$. RAMMELSBERG (*Pogg.* **56**, (1842) 301). Der Glührückstand bildet einen mit schön gelbgrünem Lichte phosphorescierenden Leuchtstein. FORSTER (*Pogg.* **133**, 103; *J. B.* **1868**, 197). — D.[17] schöner Kristalle (angeblich mit $6H_2O$): 2.1566 bis 2.1991. CLARKE u. RICHARDSON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, 281; *J. B.* **1877**, 44). — Löslich in 6 T. k. Wasser, GAY-LUSSAC; in 4 T. W. von 13°, in 1.75 T. sd. Wasser, HERSCHEL, in 3.7 T. W, von Zimmertemperatur. AUTENRIETH u. WINDAUS.

	Berechnet von KRAUT.	RAMMELSBERG.	MARIGNAC.	LETTS.
SrO	35.76	36.09	35.91	35.95
S_2O_2	33.18			33.00
$5H_2O$	31.06			
$SrS_2O_3,5H_2O$	100.00			

M. *Strontiumdithionat.* $SrSr_2O_6,4H_2O$. — Hexagonale sechsseitige Tafeln mit zugeschärften Rändern. a : c = 1 : 1.5024. Beobachtete Formen: d {10$\bar{1}$1}, c {0001}. (10$\bar{1}$1) : (0001) = 60°0'; (01$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}\bar{1}$) = 51°20; (10$\bar{1}$1) : (10$\bar{1}\bar{1}$) = 60°0'. Heeren (*Pogg.* **7**, (1826) 177); Rammelsberg (*Handb.* **1881**, I, 480). Die Kristalle zeigen Linkspolarisation, die Lsg. ist optisch inaktiv. Pape (*Pogg.* **139**, 224; *J. B.* **1870**, 187). Bechat (*Bull. soc. chim* [2] **20**, (1873) 436). Diamagnetisch positiv, d. h. die größte Induktion fällt mit der Hauptachse zusammen. v. Lang (*Ber. Wien. Akad.* [IIa) **118**, 557; *Z. Kryst.* **35**, 208; *C.-B.* **1901**, II, 968). — D. 2.373. Topsöe. Schmeckt bitter. Luftbeständig, Heeren; die unverletzten Kristalle verwittern bei 78°. Pape (*Pogg.* **125**, 513; *J. B.* **1865**, 5). — Verknistert schwach beim Erhitzen und hinterläßt beim Glühen 57.75 % $SrSO_4$, ber. 57.42 %. Löst sich in 4.5 T. W. von 16°, in 1.5 T. sd. W., nicht in Alkohol. Heeren. — Lösungswärme in 400 Mol. H_2O: —4.62 Kal. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, 165; *Ber.* **11**, 1021; *J. B.* **1878**, 83).

		Berechnet von Kraut.	Heeren.
SrO	103.5	32.88	32.54
S_2O_5	144.1	45.09	45.36
$4H_2O$	72	22.53	22.10
$SrS_2O_6,4H_2O$	319.6	100.00	100.00

N. *Strontiumtetrathionat.* $SrS_4O_6,6H_2O$. — Wird dargestellt wie die analoge Verb. des Ba, ist jedoch durch A. weniger vollständig fällbar. Kristallisiert beim Verdunsten der wss. Lsg. in dünnen Prismen, ein großer Teil zerfällt dabei in $SrSO_4$, S und SO_2; Kessler (*Pogg.* **74**, 255; *J. B.* **1847** u. **1848**, 375). Enthielt 24.78 % SrO; ber. 24.63 %. Kessler.

O. *Strontiumimidosulfat.* $Sr_3(NS_2O_6)_2$. a) *Mit* 5 *bzw.* 6 *Mol.* H_2O. — 1. Eine schwach ammoniakalische Lsg. von $(NH_4)_3N(SO_3)_2$, vgl. Bd. I, 1, 679, gibt beim Vermischen mit $SrCl_2$ keinen Nd. Berglund (*Bull. soc. chim.* [2] **25**, (1876) 455) gibt an, einen solchen erhalten zu haben; ein Nd. entsteht jedoch als weißes, undurchsichtiges Pulver, wenn man etwas überschüssiges NH_3 zusetzt, über H_2SO_4 verdunstet und den Rückstand mit W. behandelt, — 2. Durch Kochen der Lsg. der Verb. mit 12 Mol. H_2O. — 3. Durch Kochen der Mischung von $(NH_4)_3N(SO_3)_2$ mit einer Lsg. von $SrCl_2$; in diesem Falle etwas NH_3 enthaltend. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 1623).

	Berglund.		
Sr	36.53	36.02	36.15
N	3.90	3.75	
SO_3	44.54	44.31	44.84
H_2O	15.03	15.92	
$Sr_3(NS_2O_6)_2,6H_2O$	100.00	100.00	

	Ber. für $Sr_3(NS_2O_6)_2,5H_2O$	Divers u. Haga. Gefunden.	
Sr	37.47	37.01	39.02
Alkalinität als Sr	12.50	12.66	
S	18.27	17.98	18.36

b) *Mit* 12 *Mol.* H_2O. — Man fällt die Lsg. von $Na_3N(SO_3)_2$ mit $SrCl_2$; der entstehende, im Gegensatz zu Berglunds Angaben natriumhaltige Nd. wird wiederholt in verd. HCl gelöst und in w. konz. $Sr(OH)_2$-Lsg. eingetragen, bis die Fällung frei von Na ist. So lange dies nicht der Fall ist, bildet der Nd. harte Körner; wenn aber kein Na mehr darin enthalten ist, so fallen glitzernde, dünne Kristalle aus, die sich zu voluminösen Flocken vereinigen. Diese schließen, ähnlich der Ba-Verb. (vgl. S. 53) hartnäckig mechanisch W. ein. Zwischen Filtrierpapier getrocknet verwittern sie bald weiter und verlieren ihren Glanz; nach einigen Tagen haben sie 5 Mol. H_2O verloren. Sr ber. 35.66; gef. 35.61 %. Divers u. Haga.

	Berechnet.	Divers u. Haga. Gefunden.
Sr	31.75	31.86
S	15.51	15.49

P. *Strontiumamidosulfat.* $Sr(NH_2.SO_3)_2,4H_2O$. — Große, wohlausgebildete Prismen, leichter löslich als das Ba-Salz (vgl. S. 54). Lindbom (*Lunds Universitets Årsskrift* **13**; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, (1878) 425).

	Berechnet.	Lindbom. Gefunden.
Sr	24.91	24.54
H_2O	20.48	21.48

Q. *Ammoniumsulfat-Strontiumsulfat.* — Eine mäßig konz. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ fällt aus Lsgg. von Sr-Salzen anfangs die Hauptmenge des Sr als $SrSO_4$; bei längerem Stehen oder beim Kochen bildet sich jedoch eine Doppelverb., welche in einem Ueberschuß von $(NH_4)_2SO_4$ unl. ist. H. Rose (*Pogg.* **110**, 296; *J. B.* **1860**, 637). Vgl. $K_2SO_4,SrSO_4$.

Strontium und Selen.

A. *Strontiummonoselenid.* SrSe. — Darst. und Eigenschaften nach Fabre (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1469) wie die des BaSe. Bildungswärme aus BaO (wasserfrei) und H_2Se (gasförm.): 10.29 Kal.; äquimol. Lösungswärme in HCl bei 15°: 16.82 Kal. Fabre.

		Fabre.
Sr	52.61	52.11
Se	47.39	47.09
SrSe	100.00	99.20

B. *Strontiumpolyselenid.* — Eine wss. Lsg. von Kaliumpolyselenid gibt in einer solchen von Sr-Verbb. einen fleischroten Nd., welcher in der Glühhitze kein Se abgibt und aus dessen Lsg. durch Säuren Se gefällt wird. Berzelius.

C. *Strontiumhydroselenid.* — Löslich. Berzelius.

D. *Strontiumselenit.* a) *Normales.* $SrSeO_3,3^1/_2H_2O$. — Wird aus der wss. Lsg. von $SrCl_2$ durch Na_2SeO_3 als kristallinischer Nd. gefällt. Luftbeständig, verliert über H_2SO_4 sämtliches Wasser. Schmilzt beim Erhitzen zu einer harten, weißen porzellanartigen M., bei Abwesenheit reduzierender Gase ohne weitere Veränderung. Nilson (*Researches on the Salts of Selenious Acid, Upsala* **1875**, 38; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 254).

	Berechnet von Kraut.	Nilson. Mittel.
2SrO	37.09	37.18
$2SeO_2$	40.00	40.18
$7H_2O$	22.71	22.50
$SrSeO_3,3^1/_2H_2O$	100.00	99.86

Nilson gibt die Formel $SrSeO_3,3H_2O$, doch stimmen die nach Krauts Formel ber. Werte besser auf Nilsons Zahlen.

b) *Saures.* $Sr(HSeO_3)_2$. — Die Lsg. von 1 Mol. $SrCO_3$ in 2 Mol. H_2SeO_3 hinterläßt beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. keine Kristalle, bei 50° bis 60° jedoch werden aus dieser Lsg. oder aus derjenigen in überschüssiger H_2SeO_3 mehr als 5 mm lange, glänzende, durchscheinende, monokline Säulen erhalten. Luftbeständig, ll. in w. Wasser. Nilson. Berzelius erhielt wahrscheinlich das gleiche Salz als milchweiße, nicht kristallinische Rinde, welche in der Hitze schmolz, unter Aufblähen W. und die Hälfte der S. verlor, und sich selbst in sd. W. nur langsam löste.

		Nilson.
SrO	30.13	29.55
$2SeO_2$	64.63	64.85
H_2O	5.24	
$SrH_2(SeO_3)_2$	100.00	

E. *Strontiumselenat.* $SrSeO_4$. Darst. nach der Methode von Michel (*Bull. soc. chim.* [2] **49**, (1888) 29; *Compt. rend.* **106**, (1888) 878) wie $BaSeO_4$,

vgl. S. 56. Rhombisch; a : b : c = 0.7806 : 1 : 1.2892. Kombination von c{001}, r{102}, m{110}. (102) : (001) = 39°33'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 75°57'. Ebene der opt. Achsen {010}. L. MICHEL (*Bul. soc. franç. minér.* **11**, (1888) 182).

Strontium und Fluor.

A. *Strontiumfluorid.* $SrFl_2$. — 1. Auf nassem Wege wie $BaFl_2$ als weißes Pulver. BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 20). — 2. Durch Ueberleiten von gasförmiger HFl über $SrCl_2$ in amorpher Form. POULENC (*Compt. rend.* **116**, 987; *J. B.* **1893**, 460; *Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, 5; *J. B.* **1894**, 384). — 3. Nach der Methode von FELDMANN wie $MgFl_2$ (vgl. bei Mg, Verarbeitung der Rohmaterialien). — 4. Durch Zusammenschmelzen von 2 T. $SrCl_2$, 1 T. $NaFl_2$ und 1 T. NaCl und Auslaugen der Schmelze mit W. erhält man $SrFl_2$ in Form von aneinandergereihten Oktaedern, anscheinend des regulären Systems. Sie erscheinen unter W. undeutlich begrenzt und abgerundet, da sie fast dieselbe Strahlenbrechung wie W. besitzen. RÖDER (*Krystall. Fluorverbb. Göttingen* **1863**, 14). — 5. In kristallinischer Form durch Schmelzen von $SrCl_2$ mit $KHFl_2$ oder durch Schmelzen von amorphem $SrFl_2$ mit einem Gemisch von KCl und $KHFl_2$. Schmilzt man nur mit KCl, so findet teilweise Zers. zu $SrCl_2$ statt. Schöne, durchsichtige, teilweise reihenförmig verwachsene Oktaeder. POULENC. — 6. Nach der Methode von DEFACQZ zur Darst. von kristallisiertem $CaFl_2$ schwierig in kristallisierter Form zu erhalten, da wl. in geschmolzenem $MnCl_2$ oder $MnBr_2$, sowie in Mischungen von diesen mit $SrBr_2$ und $SrCl_2$; immerhin wurde auch nach dieser Methode $SrFl_2$ erhalten. Verwandte man aber MnJ_2, so erhielt man infolge stärkerer Löslichkeit Oktaeder. DEFACQZ (*Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 351). — Sr (fest) + Fl_2 (gasförm.) = $SrFl_2$ (fest) + 74.3 Kal.; $^1/_2$SrO (1 Aeq. in 10 Litern) + HFl (1 Aeq. in 2 Litern) = $^1/_2SrFl_2$ (bei 11°) + 17.90 Kal.; $^1/_2Sr(OH)_2$ (fest) + HFl (Gas) = $^1/_2SrFl_2$ (fest) + H_2O (fest) + 35.90 Kal. GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 37; *Compt. rend.* **97**, 1483; *J. B.* **1883**, 166). ($Sr(OH)_2$aq, 2HFl aq): 35.47 Kal. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **4**, 384; *J. B.* **1889**, 238). — D. des geglühten: 4.20 bis 4.24. SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg* **1873**; *J. B.* **1879**, 31). D. 2.44. POULENC. — Schmp. 902°. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, 880; *J. B.* **1897**, 83). — Ueber die Kathodolumineszenz des $SrFl_2$: WIEDEMANN u. SCHMIDT (*Wied. Ann.* **54**, 604; *Z. physik. Chem.* **18**, 529; *J. B.* **1895**, 275). — Swl. in W. und wss. HFl, BERZELIUS; etwas löslich in Wasser, RÖDER; unl. in k. W., wl. in w. Wasser, POULENC; 1 l W. löst bei 18° 117 mg $SrFl_2$. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **50**, 355; *C.-B.* **1905**, I, 200). — Leitfähigkeit eines ccm-Würfels der gesättigten Lsg. bei 18° in reziproken Ohm: $\lambda \cdot 10^6 = 172$. KOHLRAUSCH (*Z. physikal. Chem.* **44**, 197; *C.-B.* **1903**, II, 275). — Wird durch sd. HCl vollständig zersetzt, von HNO_3 nur wenig angegriffen; H_2SO_4 zersetzt in der Hitze. Ist beim Erhitzen an der Luft bis 1000° beständig, oberhalb welcher Temp. es sich teilweise in SrO verwandelt. Wasserdampf und H_2S sind bei Rotglut ohne Einw., HCl zersetzt bei Rotglut unter B. von $SrCl_2$. Der Schmelzfluß erstarrt zu einer undeutlich kristallinischen, durchsichtigen Masse. POULENC.

	Berechnet von DEFACQZ.	RÖDER.	DEFACQZ.
Sr	69.72	69.56	69.53
2Fl	30.28		
$SrFl_2$	100.00		

Strontium und Chlor.

Uebersicht: A. Strontiumchlorid. a) Basisches. Strontiumoxychlorid. $SrO,SrCl_2$, S. 155. — b) Normales. $SrCl_2$, S. 155. — B. Chlorstrontian, S. 159. — C. Strontiumchlorit. $Sr(ClO_2)_2$, S. 159. — D. Strontiumchlorat. $Sr(ClO_3)_2$, S. 159. — E. Strontiumperchlorat, S. 160. — F. Strontiumchlorid-Ammoniak. $SrCl_2,8NH_3$, S. 160. — G. Strontiumchlorid-Hydroxylamin. $2SrCl_2,5NH_2OH,2H_2O$, S. 160. — H. Strontiumchlorid-Hydroxylaminchlorhydrat. $2SrCl_2,9NH_2OH,3HCl,H_2O$, S. 161. — J. Strontiumchlorat mit Strontiumnitrat, S. 161. — K. Strontiumfluorid-Strontiumchlorid. $SrFl_2,SrCl_2$, S. 161.

A. *Strontiumchlorid.* a) *Basisches. Strontiumoxychlorid.* $SrO,SrCl_2$. α) *Mit* 9 *Mol.* H_2O. — 250 g einer $Sr(OH)_2$-Lsg., welche im 1 9 g $Sr(OH)_2$ enthält, wird in der Kälte mit $SrCl_2$ gesättigt und die gesättigte Lsg. nach dem Erhitzen zum Sieden mit 10 g $Sr(OH)_2$ kurze Zeit gekocht, filtriert und abgekühlt. Es scheiden sich durchsichtige Blätter aus, die größer sind und geringeren Perlmutterglanz besitzen als die entsprechende Ba-Verb. An der Luft leicht veränderlich; durch W. zersetzlich. Löst sich in 2 Mol. verd. HCl bei 22° unter Entw. von 8.36 Kal.; Bildungswärme: $SrO + SrCl_2 + 9H_2O$ (flüss.): 24.44 Kal.; desgl. $9H_2O$ (fest): 18.01 Kal. André (*Compt. rend.* **93**, (1881) 58; *Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 76).

	Berechnet.	André. Gefunden.	
Sr	41.27	40.57	40.68
Cl	16.74	16.71	

β) *Mit* 12 *Mol.* H_2O. — Aehnlich wie α) aus 250 g einer k. gesättigten Lsg. von $Sr(OH)_2$ und $SrCl_2$ auf Zugabe von 10 g SrO und Kristallisieren unterhalb 10°. André.

	Berechnet.	André. Gefunden.
Sr	36.60	36.71
Cl	14.84	14.32

γ) *Mit* 14 *Mol.* H_2O. — Aus 275 g der gesättigten Lsg. und 10 g SrO. André.

	Berechnet.	André. Gefunden.	
Sr	34.04	33.68	33.40
Cl	13.81	14.09	14.34

δ) *Mit* 15 *Mol.* H_2O. — Aus 230 g der gesättigten Lsg. und 10 g SrO. André.

	Berechnet.	André. Gefunden.	
Sr	32.88	33.05	33.04
Cl	13.34	12.80	12.92

b) *Normales.* $SrCl_2$. α) *Bildung und Darstellung.* — B. aus Sr und Cl vgl. S. 130. — Erhitzt man SrO im Cl-Strome, so verwandelt es sich unter Freiwerden der ber. Menge O (und Erglühen, Weber) in $SrCl_2$. — Erhitztes SrO absorbiert HCl-Gas unter Feuererscheinung und B. von H_2O. Chevreuil. — Ueber die Umwandlung von $SrSO_4$ durch gasförmige HCl in $SrCl_2$ vgl. S. 148. Flüssige wasserfreie HCl löst $SrCO_3$ ohne Gasentwicklung unter B. von $SrCl_2$. Gore. — Die Darst. erfolgt nach den S. 126f. beschriebenen Methoden. — Käufl. $SrCl_2$ enthält häufig $CaCl_2$. Reinigung vgl. S. 128.

β) *Wasserfreies.* — Durch Erhitzen der Hydrate. Weißes Pulver, nach dem Schmelzen weiße, halbdurchsichtige, schmelzartige Masse; nach dem Schmelzen in HCl-Gas durchscheinend, glasartig oder hornartig, nicht kristallinisch. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, (1859) 191).

Thermochemisches. — Bildungswärme: (Sr,Cl_2): 184.55 Kal.; $(Sr,Cl_2,6H_2O)$: 203.19 Kal.; $(SrCl_2,aq)$: 12.14 Kal.; (Sr,Cl_2,aq): 195.69 Kal.; $(SrCl_2,6H_2O)$:

18.64 Kal. Lösungswärme: $SrCl_2,6H_2O$ in 400 Mol. H_2O = —7.50 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117). ($Sr(OH)_2$ verd., 2HCl verd.): 28.0 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes* 1877, 395; Ref. *Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 133). — Sr(fest) + nHCl (verd.) = $SrCl_2$(Lsg.) + 128.0 Kal. GUNTZ u. ROEDERER (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 512).

Lösungswärme für $SrCl_2$ mit verschiedenem Wassergehalt in 400 Mol. H_2O bei 18°:

Wassergehalt:	0	1	2	3	4	5	6 Mol.
Lösungswärme:	+11.14	+5.88	2.077	—0.387	—2.836	—5.164	—7.500 Kal.

THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, 1; *J. B.* **1878**, 89). Lösungswärme von $SrCl_2,6H_2O$ bei 21.5°: 3.0 Kal. SABATIER (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 88; *J. B.* **1889**, 337).

D. ca. 2.80 KARSTEN, 2.96 FILHOL, D.[17.2] 3.035 FAVRE u. VALSON, 3.054 SCHRÖDER, 2.96 bei 0°, 2.77 beim Schmp., QUINCKE (*Pogg.* **138**, 141; *J. B.* **1869**, 35). — Von bitterem Geschmack. — Strengflüssig. Schmp. 829°, CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 489, **33**, (1878) 273); 910°, BRAUN (*Pogg.* **154**, (1875) 190); 840° LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 300; *J. B.* **1887**, 205). 825°, MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, 880: *J. B.* **1891**, 83); bis 832°, V. MEYER, RIDDLE u. LAMB (*Ber.* **27**, (1894) 3129). 853.75°, MC CRAE (*Wied. Ann.* **55**, 95; *J. B.* **1895**, 169). 796°, RAMSEY u. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] **41**, 360; *J. B.* **1896**, 329). 873°. ARNDT (*Z. Elektrochem.* **12**, 337; *C.-B.* **1906**, I, 1817). 872.3°, PLATO (*Z. physik. Chem.* **55**, 721; *C.-B.* **1906**, II, 298). — Ueber die Erstarrung in Salzgemischen vgl. PLATO. — Leitet in geschmolzenem Zustande gut die Elektrizität. HAMPE (*Chem. Ztg.* **11**, (1887) Nr. 54 ff.; *Ber.* **21**, (1888) 162 (Ref.)). Elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen $SrCl_2$ bei verschiedenen Tempp.: ARNDT (*Z. Elektrochem.* **12**, 337; *C.-B.* **1906**, I, 1816). Dissoziiert, in Form einer Lsg. in eine Bunsenflamme eingespritzt, nur teilweise, wie aus Spektralbeobachtungen hervorgeht. GOUY (*Compt. rend.* **84**, 231; *Chem. N.* **35**, 107; *Phil. Mag.* [5] **3**, 238; *J. B.* **1877**, 182). — Die Mol.-Gew.-Best. in sd. $BiCl_3$ ergab den Wert 163.9; ber. für $SrCl_2$ 158.5. RÜGHEIMER (*Ber.* **36**, (1903) 3033).

Wird beim Schmelzen an der Luft alkal. und entwickelt beim Ueberleiten von Wasserdampf bei Glühtemperatur HCl. KRAUS (*Pogg.* **43**, 138; *Berzel. J. B.* **19**, 234); KUHNHEIM (*Dissert. Göttingen* **1861**; *J. B.* **1861**, 149). Geht beim Glühen in O in SrO über, während Cl entweicht; auch beim Erhitzen mit $KClO_4$ läßt sich freies Cl nachweisen. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 407; *J. B.* **1880**, 231). — Br bewirkt erst oberhalb 200° eine partielle Umwandlung in $SrBr_2$. POTILITZIN (*Ber.* **7**, (1874) 733; **8**, (1875) 766, *Korr*). Ein Aeq. Br. verdrängt bei 400° bis 450° im zugeschmolzenen Rohr bei 2 bis 3 stündigem Erhitzen 5.21 % Cl; 9 Aeq. Br verdrängen hierbei 14.12 % Cl. POTILITZIN (*Ber.* **15**, 918; *Bull. soc. chim.* [2] **38**, 258; *J. B.* **1882**, 12). — Geschmolzenes $SrCl_2$ löst SrO; die Schmelze ist bei 910° gesättigt, wenn sie auf 1000 Mol. $SrCl_2$ 344 Mol. SrO enthält; ein Haltepunkt bei der Abkühlung dieser Schmelze war nicht erkennbar. ARNDT (*Ber.* **40**, (1907) 430). — Ein Gemenge gleicher Mol. $SrCl_2$ und $SrSO_4$ schmilzt leicht und erstarrt zu einer homogenen, durchscheinenden M. von kristallinischem Bruch. DÖBEREINER (*Pogg.* **15**, (1829) 240). — Legierungen von Na mit Pb, Bi, Sb, Zn bilden beim Eintragen in überschüssiges, bei Rotglut schmelzendes $SrCl_2$ kristallinische Legierungen, welche Sr und Na enthalten. CARON (*Compt. rend.* **48**, 440; **50**, 547; *J. B.* **1859**, 129; **1860**, 119). — Ueber Reduktion von $SrCl_2$ zu metallischem Sr vgl. S. 129.

	Berechnet von DUMAS.	STROMEYER.	DUMAS.	DAVY.
Sr	55.20	55.45	55.20	58
2Cl	44.80	44.55	44.80	42
$SrCl_2$	100.00	100.00	100.00	100

γ) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Durch Kristallisierenlassen der Lsg. bei höherer Temp., Kremers (*Pogg.* **92**, (1854) 499); **103**, (1858) 66); zwischen 90° und 100°, Étard (*Compt. rend.* **113**, 864; *J. B.* **1891**, 206); oberhalb 61.5°, Richards u. Churchill (*Z. physik. Chem.* **28**, 313; *C.-B.* **1899**, I, 866). — 2. Durch Einleiten von HCl in die gesättigte Lsg. von $SrCl_2,6H_2O$. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 559); Lescoeur (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, 78; *J. B.* **1894**, 93). — 3. Durch Behandeln von festem $SrCl_2,6H_2O$ mit konz. HCl, wobei die durchsichtigen Kristalle des Hexahydrats anfangs undurchsichtig und weiß werden; besonders, wenn man die anfangs gelinde erwärmte Fl. abkühlt. — 4. Man trägt wasserfreies $SrCl_2$ in konz. HCl ein; während anfangs Erwärmung eintritt, kristallisiert beim Abkühlen das Dihydrat. — Dünne, glänzende, durchsichtige Blättchen; zuweilen regelmäßig sechseckig, zuweilen unregelmäßig nach zwei Kanten ausgedehnt, zuweilen achtflächige, stark abgeplattete, nach zwei Flächen besonders stark ausgebildete Prismen. Ditte; rektanguläre Tafeln, Kremers. Wird beim Erwärmen wasserfrei. Ditte. Beim Zusammenkristallisieren mit $BaCl_2$ erhält man zunächst wasserärmere, quadratische Kristalle, isomorph mit dem Dihydrat des $BaCl_2$; diese verwandeln sich jedoch schon beim Abkühlen, besonders leicht aber beim Drücken oder Ritzen in ein Aggregat der gewöhnlichen Einzelkristalle. Lehmann (*Z. Kryst.* **8**, 437, 451; *J. B.* **1883**, 5).

		Ditte.
$SrCl_2$	81.53	80.81
H_2O	18.47	19.19
$SrCl_2,2H_2O$	100.00	100.00

δ) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Lange, sechsseitige Nadeln des hexagonalen Systems, isomorph mit $CaCl_2,6H_2O$. Trigonal. $\alpha = 112°14'$ (a : c = 1 : 0.5150). Dünn prismatische Kombination von p {211}, r {100}. (100) : (2$\bar{1}\bar{1}$) = *59°16'; (100) : (010) = 52°32'. Ziemlich vollkommen spaltbar nach {111}. Eppler (*Z. Kryst.* **30**, (1899) 129). S. a. Groth (*Chem. Kryst.* **1906**, I, 248). — $D.^{17}$ 1.933 Favre u. Valson, 1.921 Buignet, 1.603 Filhol, $D._4^{16.7}$ 1.964 Clarke u. Mühlberg (*Am. Chem. J.* **5**, Nr. 4, (1883); *Chem. N.* **49**, 3; *C.-B.* **1884**, 118). — Schmp. 112°. Tilden (*J. Chem. Soc.* **45**, 266; *J. B.* **1884**, 178). — Verliert an trockener Luft bei gewöhnlicher Temp. in 45 Tagen 19.8% oder 4.5 Mol. H_2O; ber. 30.4%, dann bleibt der Wassergehalt konstant; bei 67° verliert es im Luftstrome 33% oder 5 Mol., ber. 33.8%, bei 77° 35.3% und wird bei 100° wasserfrei. An gesättigt feuchter Luft nehmen 100 T. $SrCl_2,6H_2O$ in 56 Tagen bei 16 bis 20° 354 T. H_2O auf. Mulder (*Scheikund. Verhandel., Rotterdam* **1864**, 116). Ueber die Dampfspannung vgl. Pareau (*Wied. Ann.* **1**, 39; **2**, 144; *J. B.* **1877**, 140). Tension des Hexahydrates bei 20°: 5.6 mm. Lescoeur (*Compt. rend.* **103**, 1260; *J. B.* **1886**, 151). Vgl. auch Frowein (*Z. physik. Chem.* **1**, 1889) 5). Andreae (*Z. physik. Chem.* **7**, (1891) 248) fand für verschiedene Tempp. folgende Werte:

Temp.:	19.7	25.6	29.9	34.1	37.5
Tension in mm:	5.61	8.72	11.84	15.83	19.86

Der Uebergangspunkt in Dihydrat liegt bei 61.5°. Richards u. Churchill (*Z. physik. Chem.* **28**, 313; *C.-B.* **1899**, I, 866). Die Kurve, welche die Entwässerungsgeschwindigkeit von $SrCl_2,6H_2O$ bei 100° ausdrückt, zeigt einen Knickpunkt nur bei der Zus. $SrCl_2,2H_2O$ des Rückstandes; beobachtet man aber die Entwässerungsgeschwindigkeit über konz. H_2SO_4 bei 10°, so zeigt sich bei der Zus. $SrCl_2,3H_2O$ eine bemerkenswerte Druckkonstanz. Hannay (*J. Chem. Soc.* **32**, (1877) 392). — Tension der gesättigten Lsg. bei 20°: 11.5 mm. Lescoeur. — Fluoresziert in Röntgen- und Becquerelstrahlen. Bary (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). — Bildet eine Doppelverb. mit JCl_3, vgl. bei Sr und J.

	Berechnet von Marignac.	Marignac.	Kirwan.	Vauquelin.
Sr	32.85		58 (Sr + 2Cl)	60 (Sr + 2Cl)
2Cl	26.61	26.61		
$6H_2O$	40.54	40.58	42	40
$SrCl_2,6H_2O$	100.00		100	100

ε) *Wässrige Lösung.* — 100 T. W. lösen bei

Temp.:	0	10	20	30	40	50	60	66.5	70	80	90	100	110	118.8
T. $SrCl_2$:	44.2	48.3	53.9	60	66.7	74.4	83.1	88.8	89.6	92.4	96.2	101.9	109.1	116.4

MULDER. Andere Löslichkeitsbestimmungen von POGGIALE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **8**, (1843) 467); KREMERS (*Pogg.* **92**, 499; **103**, 65; *J. B.* **1854**, 294; **1858**, 40). Von Löslichkeitsbestimmungen ÉTARDS, welche bei mittleren Tempp. nicht einwandsfrei zu sein scheinen, seien hier die Resultate für diejenigen Tempp. mitgeteilt, welche höher oder tiefer liegen als die von MULDER ermittelten: In 100 g Lsg. sind erhalten bei

Temp.:	—17	—11	—5	—1	118	132	153	175	215	222
g $SrCl_2$:	26.5	28.6	29.3	30.8	52.0	54.7	60.5	64.1	65.4	67.3

Die Löslichkeitslinie ist schwach gebogen; bis zu 66.5° [genauer wohl 61.5°, vgl. oben, EPHR.] steiler, bei höherer Temp. weniger steil ansteigend. MULDER. — Das Kryohydrat enthält 27.57 % $SrCl_2,6H_2O$ und erstarrt (auch bei Ggw. von $BaCl_2$) bei —17° bis —18°, GUTHRIE (*Phil. Mag.* [4] **49**, 1, 206, 266; *Ausz. Chem. N.* **31**, 49; *J. B.* **1875**, 66; auch *Phil. Mag.* [5] **1**, 49; *J. B.* **1876**, 49). Kryohydratischer Punkt: —18.7°. DE COPPET (*Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 239; *J. B.* **1897**, 101). — Ueber die Gefrierpunkte verd. Lsgg. vgl. ARRHENIUS (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 523); LOOMIS (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 89); JONES u. CHAMBERS (*Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 185); JONES u. GETMANN (*Z. physik. Chem.* **46**, 244; *C.-B.* **1904**, I, 421). In konz. Lsgg. soll der Gefrierpunkt für je 1 g $SrCl_2,12H_2O$ auf 100 g H_2O um 0.120°, RÜDORFF (*Pogg.* **145**, (1872) 607) um 0.334° bis 0.398° für je 1 g $SrCl_2$, $6H_2O$ sinken, doch soll in dieser Lsg. angeblich noch ein wasserreicheres Salz, vielleicht $SrCl_2,15H_2O$ vorhanden sein. DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] **24**, (1871) 524). — Ueber den Sdp. verdünnter Lsgg.: TAMMANN (*Wied. Ann.* **24**, (1883) 527; *Z physik. Chem.* **2**, (1888) 45). Aus der Ermittlung der Dampfdrucke verschieden konz. Lsgg. geht hervor, daß die Dissoziation mit wachsender Konzentration nicht wesentlich zurückgeht. BILTZ (*Z. physik. Chem.* **40**, 185; *C.-B.* **1902**, I, 968). Sdp. der gesättigten Lsg. (welche auf 100 T. H_2O 117.5 T. $SrCl_2$ enthält, LEGRAND) 114° KREMERS, 118.8° MULDER, 117.45° LEGRAND. Sdp. von Lsgg., welche in 100 T. H_2O enthalten:

T. $SrCl_2,6H_2O$:	20	40	60	81	103	126	150
Sdp.:	101°	102°	103°	104°	105°	106°	107°
T. $SrCl_2,6H_2O$:	175	203	234	310	430	650	819
Sdp.:	108°	109°	110°	112°	114°	116°	117°

GERLACH (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 496).

Bei 15° und einem Gehalt von

% $SrCl_2$:	5	10	15	20	25	30	33
beträgt die D. der Lsg.	1.0453	1.0929	1.1439	1.1989	1.2580	1.3220	1.3633

GERLACH (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 283). Bei einem Gehalt von

T. $SrCl_2,6H_2O$ in 100 T. H_2O:	8.401	16.803	25.204	35.606	36.969
beträgt $D._{18^0}^{18^0}$ der Lsg.:	1.0443	1.0932	1.1456	1.2023	1.2259

KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **6**, (1879) 38). Vgl. auch KREMERS (*Pogg.* **99**, 444; *J. B.* **1857**, 67). Volumveränderungen der Lsg.: KREMERS (*Pogg.* **105**, 360; *J. B.* **1858**, 41). D. der Lsg. von 1 Mol. $SrCl_2$ in 100 Mol. H_2O bei 15° bis 20°: 1.074. MENDELEJEFF (*J. russ. phys. Ges.* [1] **1884**, 184; *Ber.* **17** (Ref.) 155; *J. B.* **1884**, 127). $D._{4^0}^{18^0}$ der $^1/_2$n.-Lsg.: 1.06765, MAC GREGORY (*Wied. Ann.* **51**, (1894) 128). — Die Wärmeausdehnung einer Lsg. in 50 Mol. H_2O wird zwischen 0° und 60° wiedergegeben durch die Formel: $v_t = 0.0002204\ t + 0.000002542\ t^2$. TSCHERNAJ (*J. Chem. Soc.* **58**, 318; *J. B.* **1890**, 206).

Die Lsg. von 1 Mol. $SrCl_2$ in:	50	100	200 Mol. H_2O
zeigt bei 19.51° die spez. Wärme:	0.8165	0.8950	0.9424
und die mol.-Wärme:	864	1753	3542

MARIGNAC (*N. Arch. phys. nat.* **55**, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, 410; *J. B.* **1876**, 69). Das Wärmeleitungsvermögen der Lsg. vermindert sich mit dem Mehrgehalt von je 1 % $SrCl_2$ regelmäßig um $216:10^5$. JÄGER (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **99**, 245; *J. B.* **1890**, 261).

Ueber Dispersion der Lsg.: BARBIER u. ROUX (*Bull. soc. chim.* [3] 3, 255, 419, 424; 4, 9, 614, 620; *J. B.* 1890, 391). Molekulare elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Lsg.: 9.71, bezogen auf W. = 1. JAHN (*Wied. Ann.* 43, 280; *J. B.* 1891, 364). Ueber die Kapillarität der Lsg.: TIMBERG (*Wied. Ann.* 30, 545; *J. B.* 1887, 128). — Ueber die innere Reibung der Lsg.: WAGNER (*Wied. Ann.* 31, (1882) 14). — Ueber Kompressibilität der Lsg.: SCHUMANN (*Wied. Ann.* 31, 14; *J. B.* 1887, 144).

Aequivalentleitfähigkeit der wss. Lsg. bei 18° ($m = \frac{1}{2}SrCl_2$ *im Liter) nach* MAC GREGORY (*Wied. Ann.* 51, (1894) 133):

m	0.0001	0.0002	0.0006	0.001	0.002	0.006	0.01
$k/m \cdot 10^8$	1124.7	1109.4	1081.9	1069.4	1051.8	1009.9	986.6

m	0.05	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
$k/m \cdot 10^8$	880.9	849.2	707.9	639	588	541	500	462	428

Molekularleitfähigkeit der wss. Lsg. bei 25° nach JONES u. CHAMBERS (*Am. Chem. J.* 23, (1903) 89):

v:	1	2	4	8	16	40	80	160	320	640	1600	3200	6400	12800
μ:	108.5	130	146.6	162.6	179.5	196.1	207.4	219.0	229.3	237.6	246.4	252.5	260.0	270.0

bei 0° nach JONES u. GETMAN (*Z. physik. Chem.* 46, (1904) 244):

v:	2.0	1.0	0.667	0.500	0.400
μ:	44.90	40.41	36.90	34.16	30.96

Vgl. auch KOHLRAUSCH u. GROTRIAN (bei 18°), KOHLRAUSCH u. HOLBORN (*Leitvermög. d. Elektrol., Leipzig* 1898). — Ueber den Temp.-Koeffizienten der Leitfähigkeit in wss. Lsg.: JONES u. WEST (*Am. Chem. J.* 34, (1905) 357; *C.-B.* 1906, I, 4). — Temp.-Koeffizient der Leitfähigkeit zwischen 18° und 26°: $\frac{\Delta k}{k_{18}} = 0.0212$. MAC GREGORY. Ueber Dissoziation in wss. Lsg.: DRUCKER (*Z. Elektrochem.* 11, 211; *C.-B.* 1905, I, 1294). — Die Ueberführungszahl für das Anion ist ermittelt von STEELE (*Z. physik. Chem.* 40, (1902) 598) sowie von DENISON (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 575).

Während sich in 100 T. W. von 14.5° 50.7 T. $SrCl_2$ oder 33.2 T. KCl lösen, enthält die Lsg. bei Ueberschuß beider Salze 11.2 T. $SrCl_2$ und 48.6 T. KCl. MULDER (*Scheikund. Verhandel.* 1864, 163). Konz. HCl fällt einen Teil des $SrCl_2$ aus der wss. Lsg. HOPE; dieselbe löst bei 17° nur 2 g $SrCl_2$. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 22, (1881) 559). Für die Löslichkeit in HCl finden JEANNEL, sowie ENGEL die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für NaCl (vgl. Bd. II, 1, S. 361). — Bei 18° lösen 100 T. A. vom spez. Gew.:

$D.^{18}$	0.990	0.985	0.973	0.966	0.953	0.939	0.909	0.846	0.832
T. $SrCl_2$:	49.8	47.0	39.6	35.9	30.4	26.8	19.2	4.9	3.2

also eine dem vorhandenen W. proportionale Menge; absol. A. löst $SrCl_2$ überhaupt nicht. GÉRARDIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 156; *J. B.* 1865, 64). — Löslich in Aceton. EIDMANN (*Dissert. Giessen* 1899; *C.-B.* 1899, II, 1014).

B. *Produkt der Einwirkung von Cl auf $Sr(OH)_2$-Lsg. Chlorstrontian.* — Zeigt mit Chlorkalk weitgehende Aehnlichkeit bezügl. Darst. und Eigenschaften. SCHWARZ (*Z. angew. Chem.* 20, 138; *C.-B.* 1907, I, 697).

C. *Strontiumchlorit.* $Sr(ClO_2)_2$. — Zerfließlich. Zersetzt sich bei 208° in $Sr(ClO_3)_2$ und $SrCl_2$; bei langsamem Abdampfen der Lsg. zersetzt es sich weniger leicht als $Ba(ClO_2)_2$. Enthielt 46.47 % SrO; ber. 46.54 %. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, (1843) 327).

D. *Strontiumchlorat.* $Sr(ClO_3)_2$. — Aus $SrCO_3$ und wss. $HClO_3$. WÄCHTER (*J. prakt. Chem.* 30, 324; *Berzel. J. B.* 24, 165). SOUCHAY (*Ann.* 102, 381; *J. B.* 1857, 143). THOMSON verfährt wie zur Darst. von $Ba(ClO_3)_2$, vgl. S. 66.

a) *Wasserfrei.* — Die Lsg. liefert beim Einengen über konz. H_2SO_4 große, pyramidale, anscheinend rhombische Kristalle. WÄCHTER. Kristallisiert bei Zimmertemp. in wasserfreien, durchsichtigen, rhombischen Oktaedern, die nicht zerfließlich — sehr zerfließlich, WÄCHTER, TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* [2] 66, (1871) 29) — in A. unl. sind und leicht übersättigte Lsg. bilden. Bei allmählichem Abkühlen der h. gesättigten Lsg. auf 10° scheidet es sich in

kleinen, schiefwinkligen, scheinbar monosymmetrischen Blättchen aus; aus stark übersättigten Lsgg. kristallisiert es in rhombischen Prismen oder Blättchen. Potilitzin (*J. russ. phys. Ges.* [1] 1889, 451; *Ber.* **22**, (Ref.), (1889) 833; *J. Chem. Soc.* 58, 696; *C.-B.* 1890, I, 73). — Rhombisch pyramidal; a : b : c = 1 : 0.9174 : 0.6003. Beobachtete Formen o{111}, o'{11$\bar{1}$} vorherrschend, m{110}, s{311}. (111) : (111) = *58°35'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 53°19$^1/_2$; (111) : (110) = *48°24$^1/_2$; (110) : ($\bar{1}$10) = 94°56'; (311) : (311) = 35°16'; (311) : (3$\bar{1}$1) = 112°50. H. Topsöe (*Ber. Wien. Akad.* **66**, (1872) II, 33).

Beim Erhitzen beginnt die Entw. von O bei 210°; Schmelzung tritt ein, sobald 10 % O entwichen sind. Die Zerfallsgeschwindigkeit erreicht ihr Maximum nach Entweichen von 16 bis 20 % O, worauf sie wieder abnimmt, bis sie nach Verlust von im ganzen 28 bis 29 % O nicht mehr bemerkbar ist. Beim Zerfall bilden sich zuerst $Sr(ClO_4)_2$, $SrCl_2$ und O, wobei, wenn das Maximum von $Sr(ClO_4)_2$ gebildet ist, sich ungefähr die Rk.: $11Sr(ClO_3)_2 = 9SrCl_2 + 2Sr(ClO_4)_2 + 50O$ vollzogen hat; später wird dann das $Sr(ClO_4)_2$ weiter zers., wobei auch wieder $Sr(ClO_3)_2$ gebildet wird. Potilitzin. — Sll. in Wasser. Topsöe.

	Berechnet von Topsöe.		Wächter.	Topsöe.	
SrO	103.6	40.79	40.71	40.48	40.69
2Cl	71.0	27.89		27.75	
5O	80.0	31.32			
$Sr(ClO_3)_2$	254.6	100.00			

b) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Aus einer 59 %igen Lsg. von $Sr(ClO_3)_2$ kristallisieren bei —40° Nadeln, die auch in einer 64 %igen Lsg. bei —20° bis —25° fortwachsen und schließlich vierseitige, abgestumpfte, rhombische Prismen bilden. Verwittert schon bei Zimmertemperatur ziemlich schnell. Potilitzin.

c) *Mit höherem Wassergehalt und Lösung.* — Chenevix erhielt statt a) wasserhaltige Nadeln von kühlendem, stechendem und etwas herbem Geschmack. Dieselben enthielten 26 % SrO, 46 % Cl_2O_5 und 28 % H_2O. Ebenso erhielt Souchay kleine Körner, die zerfließlich, leicht in W., etwas schwieriger in A. löslich waren und 29.95 % SrO enthielten, während einem Gehalt von 5 Mol. H_2O 30.05 % SrO entsprechen würden. Nach Chenevix in A. leichter l. als $SrCl_2$, was den obigen Beobachtungen widerspricht. — Eine 64 %ige Lsg. von $Sr(ClO_3)_2$ erstarrt bei —95° bis —98° zu einer dünnen Gallerte. Potilitzin. — Die bei 18° gesättigte Lsg. enthält 63.6 % $Sr(ClO_3)_2$, d. h. auf 100 g H_2O 174.9 g $Sr(ClO_3)_2$ oder auf ein Mol. $Sr(ClO_3)_2$ 9.3 Mol. H_2O; sie besitzt D. 1.839. Mylius u. Funk (*Ber.* **30**, (1897) 1718).

E. *Strontiumperchlorat.* — Die zum Sirup eingedampfte Lsg. gesteht beim Erkalten zu einer Kristallmasse, die selbst im Trockenschrank schnell zerfließt. Die Lsg. der Verb. in A. verbrennt mit schöner Purpurflamme. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* **46**, (1831) 304).

F. *Strontiumchlorid-Ammoniak.* $SrCl_2,8NH_3$. — Gepulvertes wasserfreies $SrCl_2$ absorbiert begierig gasförmiges NH_3, wobei ein weißes, lockeres, sehr voluminöses Pulver entsteht, welches beim Erhitzen das NH_3 wieder verliert. H. Rose (*Pogg.* **20**, (1830) 155).

	Berechnet von Kraut.		H. Rose.
$SrCl_2$	158.4	53.80	54.19
$8NH_3$	136	46.20	45.81
$SrCl_2,8NH_3$	294.4	100.00	100.00

G. *Strontiumchlorid-Hydroxylamin.* $2SrCl_2,5NH_2OH,2H_2O$. — Analog der entsprechenden Ca-Verb. unter Anwendung von einem T. $Sr(OH)_2,8H_2O$ und zwei T. NH_2OH,HCl. Antonow (*J. russ. phys. Ges.* **37**, (1905) 482).

	Berechnet.	Antonow. Gefunden.
Sr	33.80	33.39
Cl	27.35	27.14
NH_2OH	31.90	31.62

H. *Strontiumchlorid-Hydroxylaminchlorhydrat.* $2SrCl_2,9NH_2OH,3HCl,H_2O$. — Aus 2 Mol. $Sr(OH)_2$ und 2 Mol. NH_2OH,HCl. ANTONOW.

	Berechnet.	ANTONOW. Gefunden.
Sr	23.61	23.70
Cl	33.61	33 83
NH_2OH	40.11	39.55

J. *Strontiumchlorat mit Strontiumnitrat.* — Mischkristalle dieser beiden Salze enthalten höchstens 14 Mol. $Sr(NO_3)_2$ auf 1 Mol. $Sr(ClO_3)_2$, bzw. 6 Mol. $Sr(ClO_3)_2$ auf 1 Mol. $Sr(NO_3)_2$. Die ersteren entstehen aus Lsgg. gleicher Gew.-Teile der Komponenten als doppelbrechende Oktaeder und Würfel von D. 3.011. Die letzten kristallisieren aus einer Lsg. von 5 Gew.-T. $Sr(ClO_3)_2$ und 1 Gew.-T. $Sr(NO_3)_2$ in der Form des wasserfreien Chlorats, als 1 bis 2 mm große, wasserhelle Kristalle, D. 3.11. — Rhombisch pyramidal; a : b : c = 0.9166 : 1 : 0.5985. Beobachtete Formen: o{111} und ω{11$\bar{1}$}, vorherrschend, s{13$\bar{1}$}, m{110}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *53°14'; (111) : (11$\bar{1}$) = *96°55'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$11) = 58°31'; (11$\bar{1}$) : (13$\bar{1}$) = 29°45'; (13$\bar{1}$) : ($\bar{1}$3$\bar{1}$) = 35°15'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 84°1'. Leicht pyroelektrisch erregbar; der analoge Pol liegt an dem die Pyramide s aufweisenden Ende. H. TRAUBE (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 135).

		TRAUBE.			TRAUBE.
Sr	40.68	40.59	Sr	35.10	35.04
Cl	2.21	2.09	Cl	24.55	24.39
N	12.22	12.24	N	1.62	1.66
O	44.89	44.78	O	38.73	38.66
$14Sr(NO_3)_2,Sr(ClO_3)_2$	100.00	99.70	$Sr(NO_3)_2,6Sr(ClO_3)_2$	100.00	100.75

K. *Strontiumfluorid-Strontiumchlorid.* $SrFl_2,SrCl_2$. — Die Existenz dieser Verb. wird durch die Aufnahme der Erstarrungskurven von Gemischen der Komponenten erwiesen. Bezüglich der ausführlichen Diskussion des Erstarrungsdiagramms muß auf das Original verwiesen werden. Die zahlenmäßigen Beobachtungen finden sich in folgender Tabelle.

Gew.-% $SrCl_2 : SrFl_2$	Mol.-% $SrCl_2 : SrFl_2$	Erstarrungspunkt.	Eutektikum.	Dauer der eutekt. Erstarrung (Sec.)
100 : 0	100 : 0	871.0		
98 : 2.0	97.5 : 2.5	842.1	(728.8)	
96.2 : 3.8	95.2 : 4.8	810.3	(735.4)	
92.6 : 7.4	90.8 : 9.2	770.4	751.4	18
89.3 : 10.7	86.9 : 13.1	776.2	751.4	26
86.2 : 13.8	83.2 : 16.8	813.9	751.4	23
83.2 : 16.7	79.8 : 20.2	848.3	751.4	20
80.7 : 19.3	76.8 : 23.2	880.3	751.4	14
75.8 : 24.2	71.3 : 28.7	913.7		
70.0 : 30.0	64.9 : 35.1	932.7	(717.1)	
60.0 : 40.0	54.3 : 45.7	955.0		
50.0 : 50.0	44.2 : 55.8	954.0	945.2	nicht bestimmbar
45.0 : 55.0	39.3 : 60.7	948.4	945 2	nicht bestimmbar
40.0 : 60.0	34.5 : 65.5	973.4	945.2	19
35.0 : 65.0	29.9 : 70.1	1032.1	945.2	16
30.0 : 70 0	25.3 : 74.7	1039.0	945.2	14
20.0 : 80.0	16.5 : 83.5	1195.0	945.2	9

PLATO (*Z. physik. Chem.* **58**, (1907) 355). — Darst. aus 1 Mol. $MnFl_2$ und 2 Mol. $SrCl_2$ wie die analoge Ba-Verb. (vgl. S. 70), der sie auch in den Eigenschaften ähnelt; jedoch etwas leichter zersetzbar durch Wasser. $D.^{18}$ 4.18. DEFACQZ (*Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 354).

		DEFACQZ.	
Sr	61.62	61.52	60.98
Fl	13.38		
Cl	25.00	24.70	24.81
$SrFl_2,SrCl_2$	100.00		

Strontium und Brom.

Uebersicht: A. Strontiumbromid. a) Basisches. $SrO,SrBr_2$, S. 162. — b) Normales, S. 162. — B. Strontiumperbromid, S. 163. — C. Strontiumhypobromit, S. 163. — D. Strontiumbromat. $Sr(BrO_3)_2,H_2O$, S. 163. — E. Strontiumbromid-Ammoniak. $2SrBr_2,NH_3$, S. 164. — F. Strontiumfluorid-Strontiumbromid, S. 164.

A. *Strontiumbromid.* a) *Basisches.* — *Strontiumoxybromid.* $SrO,SrBr_2$. α) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Man entwässert die folgende Verb. in einem CO_2-freien Luftstrome bei 120°. — Löst sich bei 13° in 2 Mol. verd. HBr unter Entw. von 38.30 Kal. Bildungswärme: $SrBr_2 + SrO + 3H_2O$ (flüss.) .... + 32.7 Kal.; desgl. + $3H_2O$ (fest) .... + 28.5 Kal. Tassily (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 63; auch *Compt. rend.* **122**, 812; *J. B.* **1897**, 760; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 726).

	Berechnet.	Tassily. Gefunden.
Sr	43.2	43.5
Br	39.5	39.8

β) *Mit* 9 *Mol.* H_2O. — Man löst in der Kälte 300 g $SrBr_2$ in 250 ccm H_2O, fügt 30 g gepulvertes $Sr(OH)_2$ hinzu, erhitzt einige Minuten zum Kochen und filtriert heiß. Während des Abkühlens setzen sich sehr schöne Kristalle ab, die noch vor dem völligen Erkalten der Mutterlauge von derselben zu trennen sind. Wirkt auf polarisiertes Licht. — Nicht hygroskopisch, wird durch W. zersetzt; CO_2 zersetzt gleichfalls. — Löst sich in zwei Mol. verd. HBr bei 20° unter Entw. von 16.45 Kal.; Bildungswärme: $SrBr_2 + SrO + 9H_2O$ (flüss.) .... + 54.55 Kal.; desgl. + $9H_2O$ (fest) .... + 41.95 Kal. Tassily.

	Berechnet.	Tassily. Gefunden.
Sr	34.11	34.00
Br	31.18	30.43

b) *Normales.* $SrBr_2,6H_2O$. — B. aus Sr und Br vgl. S. 130. Darst. analog $BaBr_2$ oder $CaBr_2$. — Entwässert bildet es eine in der Glühhitze ohne Zers. schmelzbare, weiße Masse. Berthemot (*Ann. Chim. Phys.* **74**, (1840) 394); Rammelsberg (*Pogg.* **55**, (1842) 238). D. 3.96 Bödeker, 3.985 Favre u. Valson (*Compt. rend.* **77**, (1873) 579). — Schmp. 630°, Carnelley (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 273); 498°, Ramsay u. Eumorfopoulos (*Phil. Mag.* [5] **41**, 360; *J. B.* **1896**, 329). — Mit 6 Mol. H_2O kristallisiert es aus der wss. Lsg. in sehr langen Nadeln, Löwig (*Mag. Pharm.* **33**, 7) von D. 2.358, Favre u. Valson. Kristallform nach Mügge (*Jahrb. Min.* **1889**, 130) hexagonal.

Thermochemisches — Bildungswärme: (Sr,Br_2): 168 Kal. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 102): 157.70 Kal.; $(SrBr_2,aq)$: 16.11 Kal.; (Sr,Br_2,aq): 173.81 Kal.; $(Sr,Br_2,6H_2O)$: 181.01 Kal.; $(SrBr_2,6H_2O)$: 23.31 Kal. Lösungswärme: $SrBr_2,6H_2O$ in 400 Mol. H_2O: —7.20 Kal. J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117). Lösungswärme von $SrBr_2$ von verschiedenem Wassergehalt in 400 Mol. H_2O bei 18°:

Wassergehalt:	0	1	2	3	4	5	6 Mol.
Lösungswärme:	+16.11	+9.96	+6.16	+3.06	—0.04	—3.20	—7.20 Kal.

Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, 1; *J. B.* **1878**, 89). — Verwittert an der Luft und verliert das Kristallwasser bei schwachem Erhitzen, Berthemot, Löwig. Verwittert selbst über konz. H_2SO_4 nicht und schmilzt beim Entwässern im Kristallwasser. Rammelsberg. Verliert über H_2SO_4 5 Mol.

H_2O, nimmt dieselben aber beim Stehen an der Luft wieder auf. T. W. Richards (*Z. anorg. Chem.* 8, 253; *J. B.* **1895**, 767). — Leitet in geschmolzenem Zustande gut die Elektrizität. Hampe (*Chem. Ztg.* 11, (1897) Nr. 54ff.; *Ber.* **21**, (1888) 162 (Ref.)).

100 T. H_2O lösen bei

Temp.:	0	20	38	59	83	110°
T. $SrBr_2$:	87.7	99	112	133	182	250

Kremers (*Pogg.* **103**, 65; *J. B.* **1858**, 40). — 100 T. Lsg. enthalten bei

Temp.:	—11	—1	7	18	20	93	97	107°
T. $SrBr_2$:	43.1	46.7	48.2	51.7	51.8	68.5	68.7	68.8

Étard (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 535). — Bei einem Gehalt von

% $SrBr_2$:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
beträgt D.$^{19.5}$ der Lsg.:	1.046	1.094	1.146	1.204	1.266	1.332	1.41	1.492	1.59	1.694

Kremers (*Pogg.* **99**, 444; *J. B.* **1857**, 67), nach Gerlachs Berechnung (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 285). D. der Lsg. von 1 Mol. $SrBr_2$ in 100 Mol. H_2O bei 15 bis 20°: 1.115. Mendelejeff (*J. russ. phys. Ges.* **1884**, [1] 184; *Ber.* **17**, (Ref.) 115; *J. B.* **1884**, 117). Volumveränderungen der Lsg.: Kremers (*Pogg.* **105**, 360; **108**, 115; *J. B.* **1858**, 41; **1859**, 48).

Dampfdruckerniedrigung der wss. Lsg.: Tammann (*Wied. Ann.* **24**, (1883) 527; *Z. physik. Chem.* 2, (1888) 45). Tension der gesättigten Lsg. bei 20°: 9.1 mm, (des Hexahydrats 1.8 mm) Lescoeur (*Compt. rend.* **108**, 1260; *J. B.* **1886**, 151). Δ/m = 10.04 in 2.19-n-Lsg. Jones u. Getman (*Z. physik. Chem.* **49**, 385; *C.-B.* **1904**, II, 1088). — Ueber die Gefrierpunkte verd. Lsgg: Jones u. Chambers (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 89). Daselbst auch über das mol. Leitvermögen bei 25°. Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit bei 25 bis 30° für v = 2: 2.93; für v = 1024: 5.27. Jones (*Am. Chem. J.* **35**, 445; *C.-B.* **1906**, I, 1813). — Ueber das Vorhandensein von Hydraten in verschieden konz. Lsgg. berechnet unter Zuhilfenahme der Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigung und Dichte: Jones u. Basset (*Am. Chem. J.* **33**, 534; *C.-B.* **1905**, II, 194). — Ueber Dispersion der Lsg.: Barbier u. Roux (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 255, 419, 424; **4**, 9, 614, 620; *J. B.* **1890**, 391). — Molekulare elektromagnetische Rotation in Lsg.: 18.163, bezogen auf W. = 1. Jahn (*Wied. Ann.* **43**, 280; *J. B.* **1891**, 364).

Die Löslichkeit des wasserfreien $SrBr_2$ in absol. A. ist zwischen 0° und 40° fast gleich, nämlich 64.5 g $SrBr_2$ in 100 g absol. Alkohol. D.^{0} dieser Lsg. 1.210. Bei sehr langsamem Verdunsten derselben erhält man sehr schöne, prismatische Kristalle des rhombischen Systems, welche 2.5 Mol. A. enthalten. Foncez-Diacon (*J. Pharm. Chim.* [6] 1, (1895) 59).

		Rammelsberg.
$SrBr_2$	69.66	69.76
$6H_2O$	30.34	30.24
$SrBr_2,6H_2O$	100.00	100.00

B. *Strontiumperbromid.* — Eine Lsg. von 400 g $SrCl_2,6H_2O$ in 1 Liter W. löst 92 g Br unter Entbindung von 0.5 cal. für 80 g Br. Die Lsg. kann ohne Veränderung verdünnt werden, verliert aber beim Durchleiten von Luft sämtliches Br. Berthelot (*Compt. rend.* **100**, 761; *J. B.* **1885**, 41). — Bei Zugabe von Br zu einer Lsg. von $SrBr_2$ erfolgt keine Gefrierpunktsdepression, was gleichfalls auf die Existenz von Polybromiden schließen läßt. In festem Zustande konnten dieselben nicht isoliert werden. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 113).

C. *Strontiumhypobromit.* — Br verhält sich gegen eine wss. Lsg. von $Sr(OH)_2$ wie gegen eine solche von $Ba(OH)_2$, vgl. S. 65, doch fällt hierbei das $Sr(BrO_3)_2$ nicht aus. Balard.

D. *Strontiumbromat.* $Sr(BrO_3)_2,H_2O$. — Aus $SrCO_3$ und einer wss. Lsg. von $HBrO_3$. Rammelsberg (*Pogg.* **52**, (1841) 84 u. 87). Verdampft man eine Lsg. von Br in wss. $Sr(OH)_2$, so kristallisiert das Bromat vor dem Bromid, doch sind beide Verbb. durch Umkristallisieren nicht völlig zu trennen. Löwig (*Mag. Pharm.* **38**, 7). — Monoklin, isomorph mit $Ba(ClO_3)_2$ und $Ba(BrO_3)_2$. a : b : c = 1.1642 : 1 : 1.2292; β = 91°0. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, p{110}, q{011}, r{101}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *98°40′; (011) : (0$\bar{1}$1) = *101°45′; (100) : (001) = *89°0′; (101) : (001) = 46°2′. Rammelsberg (*Pogg.* **90**, (1853) 16; *Handb.* **1881**, I, 322). — D. 3.773. Topsöe. Die Kristalle verlieren ihr W. nicht bei gewöhnlicher Temp. im Vakuum über H_2SO_4,

dagegen völlig bei 120°. RAMMELSBERG. Das entwässerte Salz zerfällt in der Glühhitze in O und $SrBr_2$. LÖWIG. Es verhält sich dabei wie $Ba(BrO_3)_2$, doch ist die Zers. weniger stürmisch. RAMMELSBERG. Beginnt bei 240°, noch ohne zu schmelzen, O und Br zu verlieren; die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temp. zu und zeigt ein Maximum, wenn 10 bis 12 % O abgegeben sind; zuweilen tritt noch ein zweites Maximum auf, jedoch an wechselnden Stellen. Das zurückbleibende $SrBr_2$ enthält noch 5.57 % SrO, wenn bei 252°, dagegen nur 0.52 %, wenn bei 287° erhitzt worden war. POTILITZIN (*J. russ. phys. Ges.* 1890, (1) 454; *Ber.* **23**, (1890) 760 (Ref.)). — Löst sich in drei T. H_2O. RAMMELSBERG. Vermag keine übersättigten Lsgg. zu bilden. POTILITZIN (*J. russ. phys. Ges.* [1] **25**, 73; *C.-B.* **1893**, II, 185). — Zeigt Tribolumineszenz. TRAUTZ u. SCHORIGIN (*Z. Elektrochem.* **11**, 306; *C.-B.* **1905**, II, 10).

		RAMMELSBERG.
SrO	28.64	28.82
Br_2O_5	66.38	66.19
H_2O	4.98	4.99
$Sr(BrO_3)_2,H_2O$	100.00	100.00

E. *Strontiumbromid-Ammoniak.* $2SrBr_2,NH_3$. — Gepulvertes, entwässertes $SrBr_2$ absorbiert geringe Mengen NH_3. Löst sich klar in Wasser. — 241 T. wasserfreies $SrBr_2$ absorbierten 8.15 T. NH_3; ber. 8.5 T. RAMMELSBERG (*Pogg.* **55**, (1842) 238).

F. *Strontiumfluorid-Strontiumbromid.* $SrFl_2,SrBr_2$. — Darst. aus 1 Mol. $MnFl_2$ und 2 Mol. $SrBr_2$ analog der entsprechenden Ba-Verb. (vgl. S. 74). D.[18] 4.06, sonst wie die Ba-Verb. DEFACQZ (*Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 356).

		DEFACQZ.	
Sr	46.92	46.56	47.03
Fl	10.18		
Br	42.90	41.62	42.41
$SrFl_2,SrBr_2$	100.00		

Strontium und Jod.

Uebersicht: A. *Strontiumjodid.* a) Basisches, $5SrO,2SrJ_2,H_2O$, S. 164. — b) Normales, SrJ_2, S. 164. — B. *Strontiumpolyjodid*, S. 165. — C. *Strontiumjodat*, $Sr(JO_3)_2$, S. 166. — D. *Strontiumperjodat*, S. 166. — E. *Strontiumfluorid-Strontiumjodid*, $SrFl_2,SrJ_2$, S. 167. — F. *Jodtrichlorid-Strontiumchlorid*, $2JCl_3,SrCl_2,8H_2O$, S. 167.

A. *Strontiumjodid.* a) *Basisches. — Strontiumoxyjodid.* $5SrO,2SrJ_2,30H_2O$. — 1. Man überschichtet eine gesättigte Lsg. von SrJ_2 vorsichtig mit einer ebensolchen von $Sr(OH)_2$; an der Berührungsstelle bilden sich allmählich Kristalle. — 2. Man löst in 100 ccm einer kaltgesättigten Lsg. von $Sr(OH)_2$ 100 g SrJ_2, erhitzt zum Kochen, dampft auf ein Drittel des Anfangsvolumens ein, filtriert heiß und läßt kristallisieren. Nach beiden Methoden, besonders nach der ersten, ist die Ausbeute sehr gering. TASSILY (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 66; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 726).

		TASSILY.
	Berechnet.	Gefunden.
Sr	35.2	35.68
J	29.1	29.05

b) *Normales.* SrJ_2. *Wasserfrei und mit* 6 *oder* 7 *Mol.* H_2O. — B. aus Sr und J vgl. S. 130. — Darst. wie diejenige des BaJ_2, S. 75, bzw. CaJ_2. — Bildungswärme: Sr (fest) + J_2 (gasf.) = SrJ_2 (fest) + 123.1 Kal.; desgl. wenn J (fest): 112.3 Kal. TASSILY. Bildungswärme: (Sr,J_2,aq): 143.39 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117). (Sr,J_2): ca. 134 Kal.

Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 102). Lösungswärme des wasserfreien Salzes bei 12°: 20.5 Kal.; des Heptahydrats bei 15°: —4.47 Kal. Tassily. Sr (fest) + J_2 (fest) + $7H_2O$ (flüssig) = $SrJ_2,7H_2O$ + 147.3 Kal. Tassily (*Compt. rend.* **122**, 82; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, 205; *J. B.* **1896**, 70; *Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 115). Desgl. wenn J (gasf.): 158.07 Kal. — Reines, wasserfreies Salz erhält man durch Erhitzen des wasserhaltigen in einem Strome von gasförmigem HJ; Erhitzen in N führt nicht zum Ziel. Tassily (*Compt. rend.* **120**, 733; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 449; *J. B.* **1895**, 770; *Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 115). — Schmilzt unterhalb Rotglut, Gay-Lussac, bei 402°, Ramsay u. Eumorfopoulos, bei 507°. Carnelley. — D. des wasserfreien 4.415. Bödeker. — Bei Abschluß der Luft ohne Zers. schmelzbar, Gay-Lussac, nach dem Schmelzen glasartig erstarrend. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, (1859) 191). Beim Erhitzen unter Luftzutritt verwandelt es sich unter Verflüchtigung des J in SrO, Gay-Lussac; diese Ueberführung ist beim Erhitzen in O quantitativ. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 105). — Das hydratische Salz bildet sechsseitige Tafeln, welche sich beim Erhitzen und an der Luft wie $BaJ_2,2H_2O$ verhalten. Croft (*Chem. Gaz.* **1856**, 125; *J. prakt. Chem.* **68**, 402; *J. B.* **1856**, 385).

100 T. H_2O lösen bei

Temp.:	0	20	40	70	100°
T. SrJ_2:	164	179	196	250	370

Kremers (*Pogg.* **103**, 65; *J. B.* **1858**, 40). — In 100 T. gesättigter Lsg. sind enthalten bei

Temp.:	—20	—10	—3	+7	+11	18	38	52	63	77	81°
T. SrJ_2:	60.0	60.3	62.2	63.0	63.4	63.5	64.8	66.0	68.5	70.5	74.0

Temp.:	97	105	120	175°
T. SrJ_2:	79.2	79.4	80.8	85.6

Étard (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 535). — Die Lsg. besitzt bei einem Gehalt von

% SrJ_2:	5	10	20	30	40	50	60	65
D. $^{19.5}$:	1.045	1.091	1.200	1.330	1.491	1.695	1.955	2.150

Kremers (*Pogg.* **103**, 67; *J. B.* **1858**, 40); nach der Berechnung von Gerlach (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 285). Volumveränderungen der Lsg.: Kremers (*Pogg.* **111**, 60; *J. B.* **1860**, 45). — Δ/m = 17.60° in 2.81-n. Lsg. Jones u. Getmann (*Z. physik. Chem.* **49**, 385; *C.-B.* **1904**, II, 1088). — Leitfähigkeit in wss. Lsg.: Jones u. Caldwell (*Am. Chem. J.* **25**, (1901) 349). Die molekulare Leitfähigkeit beträgt bei 0° und bei 25° in wss. Lsg.:

v:	32	64	128	256	512	1024
μ_0:	113.1	117.7	122.1	126.0	129.8	132.6
μ_{25}:	205.3	214.4	223.1	231.8	240 2	245.4
Temp.-Koeff.:	3.29	3.87	4.04	4.23	4.42	4.53

Jones u. Lindsay (*Am. Chem. J.* **28**, (1902) 329). Daselbst auch über Leitfähigkeit in Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol und in Mischungen derselben mit Wasser.

		Tassily.
Sr	25.62	25.84
J	74.38	73.95
SrJ_2	100.00	99.79

			Tassily.
Sr	18.75	18.58	18.77
J	54.33	54.18	54.03
H_2O	26.92	27.24	27.20 (Diff.)
$SrJ_2,7H_2O$	100.00	100.00	100.00

Croft fand 23.09% H_2O; ber. für $6H_2O$ 24.03%.

B. *Polyjodide des Strontiums.* — Für diese, speziell für eine Verb. SrJ_4, gilt das bei BaJ_4 und CaJ_4 Gesagte. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 113). Aus den daselbst angeführten Gründen ist auch die Existenz von Polybromojodiden in wss. Lsg. wahrscheinlich. 100 ccm einer 10%igen Lsg. von SrJ_2 lösen bei 13.5° 6.616 g Jod. Meyer. Ueber die Existenz von Polyjodiden in Nitrobenzollsg.: Dawson u. Goodson (*J. Chem. Soc.* **85**, 796; *C.-B.* **1904**, II, 176, 499).

C. *Strontiumjodat.* $Sr(JO_3)_2$. a) *Wasserfrei.* — 1. Durch Abdampfen einer Lsg. des Hydrates in HNO_3 zwischen 70 und 80° in kleinen, durchscheinenden Kristallen. Ditte. — 2. Aus einer Auflösung von 25 g mikrokristallinischem $Sr(JO_3)_2,H_2O$ in 40 g geschmolzenem $NaNO_3$ in durchsichtigen, triklinen Kristallen, D.[15] 5.045, kristallisierend. Triklin; a : b : c = 0.9607 : 1 : 0.5346; $\alpha = 92°23'$; $\beta = 95°48'$; $\gamma = 93°37'$. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, n{$2\bar{1}0$}, r{101}, ϱ{$\bar{1}01$}, o{111}, o'{$1\bar{1}1$}, ω{$11\bar{1}$}, ω'{$1\bar{1}\bar{1}$}. Prismatisch nach der c-Achse. (101) : (100) = *58°18'; (101) : (010) = *83°37'; (100) : (010) = 87°14'; ($2\bar{1}0$) : (100) = *26°27'; ($2\bar{1}0$) : ($0\bar{1}0$) = *66°19'; ($1\bar{1}1$) : ($0\bar{1}0$) = *70°55'; ($1\bar{1}1$) : (100) = 61°24'; ($1\bar{1}1$) : ($\bar{1}01$) = 61°13'; ($\bar{1}01$) : ($\bar{1}1\bar{1}$) = 26°28'; ($\bar{1}11$) : ($\bar{1}00$) = 64°55'; ($\bar{1}01$) : ($\bar{1}11$) = 24°46'; ($\bar{1}11$) : (101) = 58°44'. Auf a fast parallele Auslöschung; auf b 22° gegen die c-Achse geneigt. De Schulten (*Bull. soc. franç. minér.* **26**, 107; *C.-B.* **1903**, II, 789).

Kristalle.		Ditte.
SrO	23.74	23.70
J_2O_5	76.26	76.39
$Sr(JO_3)_2$	100.00	100.09

b) *Wasserhaltig.* — 1. Man löst J in einer wss. Lsg. von $Sr(OH)_2$, wobei das Jodat ausfällt, das Jodid in Lsg. bleibt. Gay-Lussac. — 2. Man fällt eine wss. Lsg. von $SrCl_2$ mit einer solchen von $NaJO_3$. — 3. Man löst $SrCO_3$ in h. wss. HJO_3, wobei ein Teil des Jodates sofort ausfällt, ein anderer beim Erkalten kristallisiert. Ditte (*Recherches sur l'acide jodique. Paris* **1870**, 65; *Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, (1890) 150). — α) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Nimmt man die Fällung (nach 2.) in der Hitze vor, so erhält man Monohydrat als weißes Pulver, Rammelsberg (*Pogg.* **44**, (1838) 577; **137**, (1869) 313), in mattweißen, langen, stark gestreiften Nadeln; das gleiche Hydrat wird in der Kälte aus salpetersaurer Lsg. in durchsichtigen Kristallen erhalten. Ditte. — Verliert sein W. erst über 100°. Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, (1843) 418), bei 180°. Ditte.

	Berechnet von Ditte.	Rammelsberg.	Ditte. Mittel.
SrO	22.81	23.37	23.09
J_2O_5	73.24	72.46	73.44
H_2O	3.96	4.17	3.99
$Sr(JO_3)_2,H_2O$	100.00	100.00	100.52

β) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Nach Darst. 2) in der Kälte erhält man kleine Kristalle (anscheinend Oktaeder, Gay-Lussac) welche 20.14 %, ber. 19.81 % H_2O enthalten. Rammelsberg. Dieselben lösen sich in 416 T. W. von 15°, in 138 T. sd. Wasser, Gay-Lussac; in 342 T. W. von 15°, in 110 T. sd. W., auch in warmer HNO_3 schwierig. Rammelsberg.

D. *Strontiumperjodat.* a) $5SrO,J_2O_7$. — Die Verb. c) verhält sich beim Erhitzen wie die entsprechende Ba-Verb., vgl. S. 79; hinterbleibt auch beim Glühen von $Sr(JO_3)_2$. Zeigt beim Erhitzen in H nicht die lebhafte Feuererscheinung des analogen Ba-Salzes, im übrigen ist das Verhalten das gleiche. Rammelsberg (*Pogg.* **44**, (1838) 577; **137**, (1869) 313).

b) $3SrO,J_2O_7$. — Eine Lsg. von $2K_2O,J_2O_7$ gibt mit $Sr(NO_3)_2$ einen anfangs sehr voluminösen Nd., der beim Kochen schwer und kristallinisch wird und auf 39.29 % SrO 31.63 % J, also 3 Mol. SrO auf 2J enthält. Vielleicht nach: $3Sr(NO_3)_2 + 2K_4J_2O_9 = 3SrO,J_2O_7 + 2KJO_3 + 6KNO_3$. Ihre (*Om öfverjodsyrans mättningskap. Oerebro* **1869**, 18).

c) $2SrO,J_2O_7$. — 1. Wird aus der salpetersauren Lsg. der analogen Na-Verb., vgl. Bd. II, 1, S. 382, durch eine Lsg. von $Sr(OH)_2$ gefällt. Enthält 28.31 % SrO, entsprechend der Formel $2SrO,J_2O_7,3H_2O$ (ber. 28.03 %). Langlois (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 267; *Ann.* **83**, 164; *J. B.* **1852**, 345). — 2. Sättigt man wss. HJO_4 fast völlig mit $SrCO_3$, so entsteht z. T. ein Nd., z. T.

schießt die Verb. beim Stehen der sauren Lsg. in Form weißer Kristallrinden an. Enthält in beiden Fällen 23.65 % SrO und 40.03 % J; der Zus. $5SrO,3J_2O_7,14H_2O$ entsprechen 23.53 % SrO, 40.75 % J. Aus dieser Verb. entzieht k. Wasser $Sr(JO_4)_2$, während γ) zurückbleibt, welches bei 200° 3.70 % H_2O verliert. α) und β) sind zu anderer Zeit erhaltene Salze. RAMMELSBERG (*Pogg.* **134**, (1868) 404).

			RAMMELSBERG. α)	β)
2Sr	176	29.73	30.69	30.98
2J	254	43.00	41.50	42.30
9O	144	24.23		
H_2O	18	3.04		
$2rSO,J_2O_7,H_2O$	592	100.00		

		RAMMELSBERG. γ)
2Sr	27.24	26.68
2J	39.32	39.25
9O	22.29	
$4H_2O$	11.15	
$2SrO,J_2O_7,4H_2O$	100.00	

d) $Sr(JO_4)_2,6H_2O$. — Die Lsg. von $SrCO_3$ in überschüssiger HJO_4 setzt im Exsikkator große, farblose, milchweiße oder schwach rötliche Kristalle ab, welche wahrscheinlich triklin sind. — Verliert über konz. H_2SO_4 12.36 % H_2O, (ber. für 4 Mol. 12.47 %); der Rest entweicht bei 100°. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Explosion, entwickelt W., O und J und hinterläßt nach dem Glühen einen braunen Rückstand von SrJ_2, welcher auch Jodat und Perjodat enthält. In W. mit saurer Rk. löslich, fällbar durch NH_3. RAMMELSBERG (*Pogg.* **134**, 402; **137**, 309; *J. B.* 1868, 162).

			RAMMELSBERG.
Sr	88	15.23	15.56
2J	254	43.95	43.84
8O	128	22.12	
$6H_2O$	108	18.70	20.12
$Sr(JO_4)_2,6H_2O$	578	100.00	

E. *Strontiumfluorid-Strontiumjodid.* $SrFl_2,SrJ_2$. — Darst. und Eigenschaften analog der entsprechenden Ba-Verb. (vgl. S. 80). D.[18] 4.5. DEFACQZ (*Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1907) 358).

		DEFACQZ.	
Sr	37.49	39.07	38.31
Fl	8.13		
J	54.38	53.32	53.14
$SrFl_2,SrJ_2$	100.00		

F. *Jodtrichlorid-Strontiumchlorid.* $2JCl_3,SrCl_2,8H_2O$. — Wird dargestellt wie die analoge Ca-Verb., doch ist es schwierig den Zusatz von HCl so zu treffen, daß sich weder Jodat noch Chlorid ausscheidet. — Goldgelbe Nadeln. WEINLAND u. SCHLEGELMILCH (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 142).

		WEINLAND u. SCHLEGELMILCH.	
Sr	11.38	10.8	11.4
Cl	36.88	35.0	35.0
J	32.99	33.1	33.4
H_2O	18.75		
$2JCl_3,SrCl_2,8H_2O$	100.00		

Strontium und Phosphor.

A. *Strontiumphosphid.* Sr_3P_2. — Ein Gemisch von 100 T. $Sr_3(PO_4)_2$ und 22 T. Ruß wird mit Terpentinöl angemacht, sodann zuerst im Perrot'-

schen Ofen erhitzt und schließlich 3 bis 4 Minuten lang im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 950 Amp. und 45 Volt reduziert. Den benutzten Kohletiegel, welchen man mit einer Kohleplatte bedeckt erkalten läßt, zerbricht man zwecks Entfernung der Substanz, die nur in gut geschlossenen Gefäßen haltbar ist. — Schwärzliche Stücke mit glänzend kristallinischem, rotbraunem Bruch. U. Mk. sieht das Pulver kristallinisch aus und ist infolge eingelagerter Kohleteile dunkel. D. 2.68. Im elektrischen Ofen nicht schmelzbar.

An der Luft leicht veränderlich. H_2O zersetzt, die gepulverte Sbst. lebhaft. Wurde bei der Darst. nur schwach erhitzt, so ist der entstehende PH_3 selbstentzündlich, anderenfalls ist er es nicht, enthält aber dann C_2H_2. — H ist bei der Erweichungstemperatur des Glases wirkungslos. — In Cl verbrennt Sr_3P_2 bei 30° unter B. von PCl_3 und $SrCl_2$; in analoger Weise reagiert Fl bei gewöhnlicher Temp., Br bei 170° bis 175°, J erst fast bei Rotglut. — In O verbrennt es oberhalb 300°, mit S bei noch höherer Temp. C gibt bei hoher Temp. SrC_2. — Na ist bei Rotglut wirkungslos. — NH_3 und H_2S sind unterhalb Rotglut ohne Einw., gasförmige HCl bewirkt bei dieser Temp. Erglühen. — Konz. Säuren greifen nicht an, nur rauchende HNO_3 zersetzt in der Kälte langsam, auf dem Wasserbade schneller unter Entw. nitroser Dämpfe und eines zuweilen selbstentzündlichen Gases. — NO und NO_2 bewirken Verbrennung; hierbei entstehen Spuren von Sr_3N_2. — $KClO_3$ bewirkt beim Erhitzen lebhaftes Erglühen. — C_6H_6, absol. A., Ae. und Terpentinöl sind bei gewöhnlicher Temp. wirkungslos. Jaboin (*Compt. rend.* **129**, (1899) 763).

		Jaboin.	
Sr	80.893	81.240	82.670
P	19.106	18.759	17.329
Sr_3P_2	99.999	99.999	99.999

B. *Strontiumhypophosphit.* $Sr(H_2PO_2)_2$. — Durch Auflösen von $SrCO_3$ in wss. H_3PO_2 und Verdunsten der Lsg. bei gewöhnlicher Temp. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* 1872, 424; *J. B.* 1872, 208). Auch analog der Ba-Verb., vgl. S. 81. Hat man SrS angewandt, so beseitigt man den Ueberschuß desselben durch Zusatz von $PbCO_3$ oder durch Ansäuern mit H_2SO_4. — Nach Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, (1843) 194; *Ann.* 58, (1846) 52) luftbeständige, aus konzentrisch gruppierten Blättchen gebildete Warzen, die bei 100° nicht an Gewicht verlieren. Nach Rammelsberg weiße Kristallrinden mit 7.64 % H_2O (ber. für 1 Mol. 7.63 %), welches bei 200° entweicht. — Entwickelt beim Erhitzen, ebenso wie die Ba-Verb., leichtentzündlichen Phosphorwasserstoff und hinterläßt mit Phosphoroxyd gemengten $Sr_2P_2O_7$. H. Rose (*Pogg.* **9**, (1827) 372; **12**, (1828) 84). Die Zers. der entwässerten Verb. beim Erhitzen in CO_2 ist ähnlich derjenigen der Ba-Verb., vgl. S. 81; es entweichen H, PH_3 und H_2O, während ein Gemenge von freiem P, 2 oder 3 Mol. Pyrophosphat und 1 Mol. Metaphosphat zurückbleibt. Rammelsberg. Nach Michaelis (*J. B.* 1872, 210, Anm.) vollzieht sich die Rk. nach: $7Sr(H_2PO_2)_2 = 2Sr_2P_2O_7 + Sr(PO_3)_2 + 6PH_3 + 4H_2 + H_2O$. — Sll. in Wasser, Dulong, unl. in Alkohol. Wurtz.

		Wurtz.
SrO	47.59	47.00
4H	1.83	1.83
2P	28.51	
3O	22.07	
$Sr(H_2PO_2)_2$	100.00	

C. *Strontiumphosphit.* a) *Normales.* $SrHPO_3,1.5H_2O$. — Man vermischt die Lsg. von PCl_3 in W. mit einer solchen von $SrCl_2$ und neutralisiert

teilweise, RAMMELSBERG, oder verdunstet an der Luft, H. ROSE (*Pogg.* **9**, (1827) 27). — Kristallinischer Nd. Das lufttrockene Salz verliert beim Erhitzen auf 200° bis 250° 10.82 %, H_2O, ber. für 2 Mol. 9.25 %. Das letzte Mol. entweicht erst bei Glühhitze unter gleichzeitiger Zers., weshalb RAMMELSBERG die Formel $Sr_2H_4P_2O_7,2H_2O$ gibt. Bei der Zers. bildet sich H, wenig selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff, es scheidet sich roter P aus und es hinterbleibt ein gelber Rückstand, welcher nahezu die Zus. $Sr_2P_2O_7$ besitzt. RAMMELSBERG. In gleicher Weise verhält sich das im Vakuum über konz. H_2SO_4 getrocknete Salz. ROSE. — Wl. in W., kristallisiert bei freiwilligem Verdunsten; beim Erhitzen fällt ein perlglänzendes basisches Salz aus, während ein saures, schwierig kristallisierendes in Lsg. bleibt. DULONG. — KRAUT (6. Aufl. d. Handb. II, S. 324) glaubt, daß die von RAMMELSBERG analysierte Verb. H_3PO_4 enthielt. Vgl. auch bei $BaHPO_3$, S. 82.

			RAMMELSBERG.
Sr	87.5	47.17	44.53
H	1	0.54	
P	31	16.71	16.69
3O	48	25.88	
H_2O	18	9.70	10.82
$SrHPO_3,1.5H_2O$	185.5	100.00	

b) *Saures.* $Sr(H_2PO_3)_2$. — Man neutralisiert die Lsg. von zwei Mol. H_3PO_3 mit einem Mol. $SrCO_3$, filtriert und verdunstet im Vakuum. — Farblose, kleine Kristalle. Verliert im Vakuum bei 100° bis 110° nichts an Gewicht. AMAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 312).

			AMAT.
SrO	103.5	41.48	41.77
2P	62	24.85	24.22
5O	80		
4H	4		
$Sr(H_2PO_3)_2$	249.5	100.00	

D. *Strontiumpyrophosphit.* $SrH_2P_2O_5$. — Wie das analoge Ba-Salz (vgl. S. 83). AMAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 354).

E. *Strontiumorthophosphat.* a) *Basisches.* $Sr(OH)_2.Sr_3(PO_4)_2$. — Man schmilzt bei möglichst gutem Luftabschluß in einem Silbertiegel 15 g $Sr(OH)_2$ mit 7 g NaOH zusammen und trägt 6 g Na_2HPO_4 ein. Quadratische Tafeln, durch Auskochen mit W. von der Schmelze größtenteils trennbar. — Die analoge Ca-Verb. liegt in der Thomasschlacke vor. WOYCZINSKI (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 311). — Beim Schütteln von verd. H_3PO_4 mit starker $Sr(OH)_2$-Lsg. erhält man Ndd., die auch nach dem Auswaschen bis zur Neutralität des Waschwassers, mehr als drei Mol. SrO auf ein Mol. P_2O_5 enthalten. BLAREZ (*Compt. rend.* **103**, 264; *J. B.* **1886**, 140).

	Berechnet.	WOYCZINSKI. Gefunden.
Sr	62.9	61.15
P	11.1	7.83

b) *Normales.* $Sr_3(PO_4)_2$. — Darst. analog derjenigen von $Ca_3(PO_4)_2$. — Frei von anderen Phosphaten durch Eingießen einer k. ammoniakalischen Lsg. von 90 g krist. Na_2HPO_4 in eine solche von 100 g krist. $SrCl_2$. Beide Lsgg. sollen frei von CO_2 sein. Der anfangs kolloidale Nd. wird durch Dekantieren ausgewaschen und darauf bei 100° getrocknet, wobei eine wasserfreie M. von glasigem Aussehen und großer Härte entsteht. BARTHE (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1267). — Bildungswärme aus 3/2 SrO und H_3PO_4 (pro Aeq. gelöst in 6 l W. bei 16°): 30.30 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **87**, 575; *J. B.* **1878**, 97). $SrCl_2$ gibt bei der Neutralisation —1.76 Kal. für amorphes, 14.18 Kal. für kristallisiertes $Sr_3(PO_4)_2$. Die Neutralisationswärme zwischen $3Sr(OH)_2$ und $2H_3PO_4$ beträgt demnach 65.40 bzw. 97.40 Kal. BERTHELOT

(*Compt. rend.* **103**, 911; *J. B.* **1886**, 209). Fluoresziert weder in Röntgen- noch in Becquerelstrahlen. Bary (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). — Gibt beim Schmelzen mit Alkalisulfat ein Alkalidoppelsulfat, das jedoch niemals frei von etwas SrO erhalten werden kann. Grandeau (*Compt. rend.* **100**, 1134; *J. B.* **1885**, 436). Vgl. jedoch bei Sr und K, auch Sr und Na. — Aus der Lsg. in HCl entsteht bei freiwilligem Verdunsten oder beim Abdampfen $SrCl_2$ und saures Strontiumphosphat, jedoch kein Doppelsalz wie beim Ba, vgl. S. 85 und Ca. Die k. bereitete Lsg. in wss. H_3PO_4 scheidet bei gelindem Erwärmen Kristallrinden eines in W. unl. Salzes ab; nach dem Kochen dieser Lsg. und Filtrieren enthält sie auf 2 Mol. SrO 3 Mol. P_2O_5. Erlenmeyer (*N. Jahrb. Pharm.* **7**, 225; *J. B.* **1857**, 145).

c) $SrHPO_4$ ($^2/_3$-*gesättigtes*). — Durch Fällen einer Lsg. von $SrCl_2$ mit Na_2HPO_4 als weißes, geschmackloses Pulver, welches aus saurer Lsg. kristallinisch ausfällt. Skey (*Chem. N.* **22**, 61; *J. B.* **1870**, 282). — Frei von anderen Phosphaten, wenn man eine Lsg. von 70 g krist. $SrCl_2$ in eine solche von 100 g krist. Na_2HPO_4 gießt. Beide Lsgg. sollen schwach sauer und nicht über 50° warm sein. Barthe (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1268). — In Form des Monetits dargestellt wie Baryumhaidingerit, vgl. Bd. III, 2, S. 553, Darst. 7), unter Verwendung von 50 g $SrCl_2,6H_2O$ und 27 g $Na_2HPO_4.12H_2O$, gelöst in je 200 ccm H_2O. D.[15] 3.544. Rhombisch; a : b : c = 0.6477 : 1 : 0.8581. Achtseitige Täfelchen von a{100} mit den Randflächen r{203}, s{133}, b{010}, n{130}. (100) : (133) = *71°28'; (133) : (13$\bar{3}$) = *92°1'; (133) : (1$\bar{3}$3) = 76°16'; (130) : (100) = 62°46'; (203) : (100) = 48°33'. Ebene der opt. Achsen a. De Schulten (*Bull. soc. franç. minér.* **27**, 109; *C.-B.* **1905**, I, 187).

Bildungswärme aus SrO und H_3PO_4 (1 Aeq. gelöst in 6 l W. von 16°): 25.30 Kal. Berthelot (*Compt. rend.* **87**, 575; *J. B.* **1878**, 97). Nach Joly (*Compt. rend.* **103**, 1197; *J. B.* **1886**, 209) verläuft die Umsetzung zwischen Na_2HPO_4 und $SrCl_2$ in drei Phasen, welchen die Wärmetönungen — 1.86 Kal., 5.95 Kal. und — 5.92 Kal. entsprechen. Die Bildungswärme des kristallisierten Dihydrats aus $Sr(OH)_2$ und H_3PO_4 ist demnach gleich 25.20 Kal. Hiermit übereinstimmend ist die Beobachtung Barthe's, daß der gefällte Nd. anfangs gelatinös, später körnig erscheint. — Kocht man die Verb. mit der äquivalenten Menge Na_2CO_3 und W. vier Stunden lang, so werden 24.6% in $SrCO_3$ übergeführt; umgekehrt werden von 100 T. $SrCO_3$ beim Kochen mit der äquivalenten Menge Na_2HPO_4 45.00 T. in Phosphat verwandelt. Malaguti (*Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, (1857) 346). — Unl. in H_2O, löslich in wss. H_3PO_4, HNO_3 oder HCl, Vauquelin; ll. in einer k. Lsg. von NH_4Cl, NH_4NO_3 oder Ammoniumsuccinat, daraus durch Zusatz von etwas NH_3 teilweise, durch Zusatz von viel NH_3 vollständig fällbar. Brett; Wittstein.

d) $SrH_4(PO_4)_2.H_2O$ ($^1/_3$-*gesättigtes*). — Man setzt zu einem Ueberschuß von $SrHPO_4$ 100 g H_3PO_4 von 5%, filtriert nach 24 Stunden und läßt im Vakuum verdunsten. Die zuweilen schimmelnde Fl. kristallisiert erst nach langer Zeit; das entstehende Prod. ist nicht frei von $SrHPO_4$. Barthe (*Compt rend.* **114**, (1892) 1268). — Bildungswärme aus $^1/_2$SrO und H_3PO_4 (1 Aeq. gelöst in 6 l H_2O bei 16°): 15.05 Kal. Berthelot (*Compt. rend.* **87**, 575; *J. B.* **1878**, 97).

		Stocklasa.
SrO	34.49	34.29
P_2O_5	47.46	47.40
$3H_2O$	18.05	18.00
$SrH_4(PO_4)_2.H_2O$	100.00	99.69

Stocklasa (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 71).

F. *Strontiumpyrophosphat.* a) *Normales.* $Sr_2P_2O_7$. α) *Wasserfrei.* — 1. Durch Glühen von $SrHPO_4$. Schwarzenberg (*Ann.* **65**, 144; *J. B.* **1847** u. **1848**, 347). — 2. Man löst $SrSO_4$ in geschmolzenem $K_4P_2O_7$, läßt sehr langsam erkalten und zieht mit W. aus. Auch kann man den Körper in

gleicher Weise aus $NaPO_3$ oder $Na_4P_2O_7$ und SrO erhalten. OUVRARD (*Compt. rend.* **106** (1888) 1599; *Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 301).

	Berechnet von OUVRARD.	VAUQUELIN.	OUVRARD.
2SrO	59.42	58.76	59.14
P_2O_5	40.58	41.24	40.54
$Sr_2P_2O_7$	100.00	100.00	99.68

β) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — $Na_4P_2O_7$ fällt aus der Lsg. von $Sr(NO_3)_2$ ein amorphes, weißes Pulver, welches sich beim Erwärmen in Kristalle verwandelt und nach dem Trocknen bei 100° noch 1 Mol. H_2O enthält (gef. 4.76%, ber. 4.90%). Etwas löslich in H_2O, ll. in HCl und in HNO_3, unl. in Essigsäure und einer Lsg. von $Na_4P_2O_7$. Enthält nach dem Glühen 59.22% SrO, ber. für $Sr_2P_2O_7$ 59.42%. SCHWARZENBERG.

γ) *Mit* 2.5 *Mol.* H_2O. — 1. Man löst $Sr_2P_2O_7$ in freier $H_4P_2O_7$ oder läßt $Na_4P_2O_7$ bei Ggw. von freier $H_4P_2O_7$ auf $SrCl_2$ einwirken. v. KNORRE u. OPPELT (*Ber.* **21**, (1888) 772). — 2. Man fällt eine ammoniakalische Lsg. von $Sr(NO_3)_2$ mit $Na_4P_2O_7$. Der anfangs gelatinöse und schwer filtrierbare Nd. wird beim Auswaschen kristallinisch. Schmilzt nicht beim Glühen. PAHL (*Ark. Kem. Min.* **2**, Hälfte **1**, (1905).

	Ber. v. KNORRE u. OPPELT.	v. KNORRE u. OPPELT.		PAHL.
SrO	52.66	52.58	52.31	53.0
P_2O_5	35.95			35.8
H_2O	11.39	11.80	11.90	11.6
$Sr_2P_2O_7,2.5H_2O$	1000.00			100.4

b) *Saures.* α) $Sr_{19}H_2(P_2O_7)_{10}$. 1. *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — Fällt man eine Lsg. von $Sr(NO_3)_2$ mit einer solchen von $Na_4P_2O_7$, so erhält man, gleichgültig welche Verb. man im Ueberschuß anwendet, einen gelatinösen Nd., welcher nach einiger Zeit körnig wird. Unl. im Ueberschuß der Komponenten. Schmilzt nicht beim Glühen. PAHL.

	Getrocknet bei 100°.	PAHL.	
SrO	56.3	56.1	
P_2O_5	40.6	40.3	40.6
H_2O	3.1	2.7	3.0
$Sr_{19}H_2(P_2O_7)_{10},5H_2O$	100.0	99.1	

2. *Mit* 18 *Mol.* H_2O. — Man versetzt eine Lsg. von $Sr(NO_3)_2$ mit einer solchen von $Na_2H_2P_2O_7$. Mikroskopische Prismen. PAHL.

	Getrocknet bei 100°.	PAHL.
SrO	52.8	52.9
P_2O_5	38.1	
H_2O	9.1	9.1
$Sr_{19}H_2(P_2O_7)_{10},18H_2O$	100.0	

3. *Mit* 20 *Mol.* H_2O. — Man verfährt wie zur Darst. der Verb. mit $5H_2O$, benutzt aber eine Lsg. von $Na_4P_2O_7$, welche KCl oder NH_4Cl enthält. Die gelatinöse Fällung wird beim Stehen unter W. körnig. PAHL.

	Getrocknet bei 100°.	PAHL.	
SrO	52.3	52.2	52.4
P_2O_5	37.7	37.6	37.5
H_2O	10.0	10.0	10.0
$Sr_{19}H_2(P_2O_7)_{10},20H_2O$	100.0	99.8	99.9

β) $Sr_9H_2(P_2O_7)_5$. 1. *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Man kocht einige Zeit ein Gemisch von $Na_2H_2P_2O_7$, NH_4Cl und $Sr(NO_3)_2$. Körnige Fällung. Schmilzt nicht beim Glühen. PAHL.

	Getrocknet bei 100°.	PAHL.	
SrO	54.4	53.8	
P_2O_5	41.4	40.6	40.9
H_2O	4.2		4.4
$Sr_9H_2(P_2O_7)_5,3H_2O$	100.0		

2. *Mit 8 oder 12 Mol.* H_2O. — Man setzt zu einer Lsg. von $Na_2H_2P_2O_7$ eine solche von $Sr(NO_3)_2$. Nach einiger Zeit setzen sich mikroskopische, vielleicht reguläre Kristalle ab. Pahl. Dieselben enthielten bei 100° getrocknet 12 Mol. H_2O. Ein anderes Mal wurde unter sonst gleichen Bedingungen eine amorphe Fällung erhalten, die bei 100° noch 8 Mol. H_2O enthielt. Pahl.

		Pahl.
SrO	51.7	51.9
P_2O_5	39.3	39.7
H_2O	9.0	8 8
$Sr_9H_2(P_2O_7)_5,8H_2O$	100.0	99.4

		Pahl.
SrO	49.7	49.2
P_2O_5	37.8	37.5
H_2O	12.5	12.5
$Sr_9H_2(P_2O_7)_5,12H_2O$	100.0	99.2

γ) $Sr_7H_2(P_2O_7)_4$. *Mit 1 und 2 Mol.* H_2O. — Man versetzt eine verd. Lsg. von $Na_2H_2P_2O_7$ mit einer solchen von $SrCl_2$; dieselbe trübt sich mit der Zeit oder bei gelindem Erwärmen unter Ausscheidung der Verb. mit 2 Mol. H_2O; erhitzt man dagegen die Lsg. zum Kochen, so kristallisiert die Verb. mit 1 Mol. H_2O. v. Knorre u. Oppelt.

	Ber. mit $1H_2O$.	Ber. mit $2H_2O$.	v. Knorre u. Oppelt. In der Hitze gefällt.	v. Knorre u. Oppelt. In der Kälte gefällt.
SrO	54.65	53.93	54.49	54.42
P_2O_5	42.65	42.07	43.28	42.17
H_2O	2.70	4.00	2.82	4.27
$Sr_7H_2(P_2O_7)_4,xH_2O$	100.00	100.00	100.59	100.86

δ) $Sr_5H_2(P_2O_7)_3,6H_2O$. — Man verfährt wie zur Darst. des Vorigen, vermischt jedoch konz. Lsgg. der Komponenten. Hierbei entsteht sofort ein flockiger Nd. v. Knorre u. Oppelt.

		v. Knorre u. Oppelt.
SrO	48.50	48.75
P_2O_5	39.75	39.80
H_2O	11.75	11.45 (Diff.).
$Sr_5H_2(P_2O_7)_3,6H_2O$	100.00	100.00

G. *Strontiummetaphosphat.* a) *Strontiummonometaphosphat.* $Sr(PO_3)_2$. — Wie die Ba-Verb., vgl. S. 89 unl. in W. und Säuren, wird durch H_2SO_4 zersetzt. Enthält 41.91 % SrO, ber. 42.16 %. Maddrell (*Mem. Chem. Soc.* 3, 273; *Ann.* **61**, 61; *J. B.* **1847** u. **1848**, 355).

b) *Strontiumdimetaphosphat.* SrP_2O_6. α) *Wasserfrei.* — Vollständig analog der entsprechenden Ba-Verb. (vgl. S. 90), nur gibt es selbst bei langsamem Erkalten seiner Schmelze stets eine glasige Masse. Glatzel (*Dissert. Würzburg* **1880**).

		Glatzel.
Sr	35.77	35.45
P	25.20	24.69
O	39.10	39.86
SrP_2O_6	100.00	100.00

β) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Analog der entsprechenden Ba-Verb. (vgl. S. 90). Glatzel.

	Berechnet.	Glatzel. Gefunden.
Sr	31.21	31.23
P	21.99	21.91
H_2O	12.77	12.72

c) *Strontiumtrimetaphosphat.* — Eine Lsg. von $Na_3P_3O_9$ gibt in einer solchen von $SrCl_2$ keinen Nd. Rose (*Pogg.* 76, (1849) 8).

d) *Strontiumtetrametaphosphat.* $Sr_2P_4O_{12},8H_2O$. — Analog der entsprechenden Ba-Verb. (vgl. S. 91), nur aus verd. Lsgg. Kleine, weiße Kriställchen, löslich in 55 T. H_2O. Wird durch Säuren leicht zersetzt, besonders durch Kochen mit konz. H_2SO_4; verliert das Kristallwasser bei

schwachem Glühen und gibt bei Rotglut ein klares Glas, das beim Erkalten stets amorph bleibt. GLATZEL.

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.
Sr	27.68	27.99
P	19.49	19.63
H_2O	22.64	23.07

e) *Strontiumhexametaphosphat.* $Sr_3P_6O_{18}$. — Durch Fällen einer überschüssigen Lsg. von $Sr(NO_3)_2$ mit Natriumhexametaphosphat. Dicker, weißer, flockiger Nd., wl. in Wasser. Bei 100° getrocknet blendend weißes, amorphes Pulver, fast unl. in Wasser. Schmilzt beim Erhitzen zu einem klaren, durchsichtigen Glase. Löst sich in verd. Säuren. LÜDERT (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1893) 36). — Die Ggw. von $Na_6P_6O_{18}$ beeinträchtigt die Fällung der Sr-Verbb. durch Alkalisulfate und -karbonate. SCHEERER (*J. prakt. Chem.* **75**, 113; *J. B.* **1858**, 121).

		LÜDERT.	
SrO	42.11	44.43	43.10
P_2O_5	57.89	55.57	56.90
$Sr_3P_6O_{18}$	100.00	100.00	100.00

H. *Diamidopyrophosphorsaures Strontium.* — Weißer, flockiger Nd., l. in Säuren und NH_4Cl, unl. in NH_3. GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] **4**, 295; *J. B.* **1866**, 145). — Das diamidopyrophosphorsaure Strontium von SCHIFF bildet einen weißen, in NH_3 unl. Nd. Vgl. die Ba-Verb., S. 93.

J. *Ammoniumstrontiumdimetaphosphat.* $(NH_4)_2Sr(P_2O_6)_2,2H_2O$. — Der analogen Ba-Verb. (vgl. S. 94) vollständig entsprechend. GLATZEL.

K. $3Sr_3(PO_4)_2,SrFl_2$. (*Strontiumfluorapatit*). — Darst. analog der entsprechenden Ba-Verb. (vgl. S. 95), WOYCZINSKI; Eigenschaften analog der entsprechenden Ca-Verb. (vgl. diese), DITTE (*Compt. rend.* **99**, (1884) 794).

	Berechnet.	WOYCZINSKI. Gefunden.
Sr	58.3	58.52
Fl	2.57	2.68
P	12.5	12.57
H_2O	0.4	

L. $3Sr_3(PO_4)_2,SrCl_2$. (*Strontiumchlorapatit*). — Durch Schmelzen von Strontium- oder Ammoniumphosphat mit überschüssigem $SrCl_2$ erhält man kleine, stark glänzende, hexagonale Prismen mit Winkeln von 120° und rhomboedrischer Zuspitzung. DEVILLE u. CARON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, 452; *J. B.* **1858**, 73).

		DEVILLE u. CARON.
$SrCl_2$	10.5	10.5
$3Sr_3(PO_4)_2$	89.5	89.5
$3Sr_3(PO_4)_2,SrCl_2$	100.0	100.0

Strontium und Bor.

A. *Strontiumborid.* SrB_6. — Wird in gleicher Weise wie CaB_6 gewonnen, entsteht jedoch infolge seiner höheren D. in größerer Reinheit. — Schwarzes Pulver, das aus kleinen Kristallen besteht, die u. Mk. in genügender Dünne mit rotbrauner Farbe durchsichtig sind. Dieselben sind größer wie diejenigen des CaB_6. D.[15] 3.28. Ritzt Bergkristall mit Leichtigkeit. — Die chemischen Eigenschaften ähneln denen des CaB_6, doch erfolgt die Rk. mit Fl erst bei gelindem Erwärmen. MOISSAN (*Compt. rend.* **125**, (1897) 629; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 1019).

		Moissan.	
Sr	57.10	56.33	56.56
B	42.90	43.38	43.00
C		0.67	0.63
SrB_6	100.00	100.38	100.19

B. *Strontiumborat.* a) *Schmelzen von SrO mit B_2O_3.* — Aus den Erstarrungskurven dieser Schmelzen ergibt sich die Existenz der Verbb. $2SrO.B_2O_3$, $SrO.B_2O_3$ und $SrO,2B_2O_3$. — Enthält die Schmelze auf 1 Aeq. B_2O_3 0.15 Aeq. SrO, so erstarrt sie glasig, wenn man nicht durch längeres Konstanthalten der Temp. auf 900° einige Kristallisationskerne erzeugt, welche mit einer Geschwindigkeit von 3 mm/min. wachsen. Bringt man die Schmelze durch mehrstündiges Erhitzen auf 800° zur Erstarrung, so erhält man ein Konglomerat von glasigem B_2O_3 mit Kristallen der Zus. $SrO,2B_2O_3$, welche man durch Auslaugen mit W. isolieren kann. — Ein Eutektikum vom Schmp. ca. 890° liegt bei einem Gehalt von 0.21 Aeq. SrO auf 1 Aeq. B_2O_3. Erhöht man den Gehalt an SrO, so erhält man bei 0.33 Aeq. SrO wieder ein Maximum des Schmp., einer Temp. von ca. 1100° entsprechend, worauf bei 0.47 Aeq. SrO und ca. 980° wieder ein Eutektikum zu beobachten ist. — Bei noch höherem Gehalt an SrO steigen die Knickpunkte der Abkühlungskurven immer an, und zeigen oberhalb eines Gehaltes von 0.63 Aeq. SrO Konstanz bei ca. 1115°, derart, daß die Dauer der Kristallisation bei einem der Formel $2SrO,B_2O_3$ entsprechenden Gehalt am größten ist. Dieser Haltepunkt ist jedoch noch bei einem Gehalt von mehr als 1 Aeq. SrO bemerklich, wodurch die Existenz einer Verb. 3SrO, B_2O_3 unwahrscheinlich wird. Die Schmpp. steigen bei größerem Gehalt an SrO fortdauernd an; derjenige eines Gemisches mit 1.7 Aeq. SrO liegt bereits oberhalb 1350°. Guertler (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 346). — 1 Mol. B_2O_3 treibt aus 3.7 bis 9 Mol. $SrCO_3$ bei Dunkelrotglut 2.5, bei Hellrotglut 3 Mol. CO_2 aus. Bloxam (*Chem. Soc. Quart. J.* **12**, 177; *J. B.* 1859, 71).

b) $3SrO.B_2O_3$. — Darst. analog derjenigen von $3CaO,B_2O_3$; diesem in seinen Eigenschaften ähnelnd, nur schwerer durch W. angreifbar. Gezähnte, farnkrautartige Blätter. Ouvrard (*Compt. rend.* **132**, (1901) 258). Guertler, vgl. oben, hält die Existenz dieser Verb. für unwahrscheinlich, Ouvrard hält sie für die einzige durch Schmelzen in einheitlichem Zustande darstellbare.

		Ouvrard.	
SrO	81.58	81.04	81.19
B_2O_3	18.42	18.08	17.95
$3SrO,B_2O_3$	100.00	99.12	99.14

c) $2SrO.B_2O_3$. — Man verfährt wie zur Darst. von SrO,B_2O_3, benutzt jedoch drei Mol. SrO. Ziemlich schöne Prismen, ll. in Säuren, gibt an W. SrO ab und geht in $SrO,B_2O_3,4H_2O$ über. Ouvrard (*Compt. rend.* **142**, (1906) 282).

d) $3SrO.2B_2O_3$. — Erhitzt man gleiche Mol. B_2O_3 und SrO in einem Kohletiegel zu lebhaftem Glühen, so bildet sich ein nicht schmelzender Bodensatz und eine darüberstehende, beim Erkalten kristallinisch erstarrende Schmelze, welche unter Zugabe von NaCl, KCl und viel SrO umgeschmolzen wird. Man erhitzt hierbei (wie auch bei der Darst. der folgenden, von Ditte beschriebenen Salze) hauptsächlich den unteren Teil des Tiegels, wobei sich die Verb. in dem oberen, kälteren Teil in Form einer Kruste ansetzt. — Platte, sehr kleine Säulen, löslich in k. Mineralsäuren. Ditte (*Compt. rend.* **77**, 785; *J. B.* 1873, 237).

e) $SrO.B_2O_3$. α) *Wasserfrei.* — 1. Man verfährt wie bei d), verwendet aber beim Umschmelzen ein Gemenge von NaCl, KCl und $SrCl_2$. Dicke, kurz gestreifte Kristalle. — 2. Man schmilzt eine Mischung von 1 Mol.

B_2O_3 mit etwas mehr als einem Mol. SrO und mit $SrCl_2$ oder $SrBr_2$ bei Luftabschluß. Beim Erkalten scheiden sich breite Blätter ab. Da dieselben durch k. W. allmählich angegriffen werden, so reinigt man sie am besten dadurch, daß man Glycerin mit W. überschichtet, das Schmelzprodukt in diesem W. aufschwemmt, worauf dann die gereinigten Kristalle in das Glycerin sinken, welches sie nicht zersetzt. — Ll. in verd. Säuren, verwandelt sich in W. in $SrO,B_2O_3,2H_2O$. OUVRARD (*Compt. rend.* **142**, (1906) 282).

β) Mit 2 *Mol.* H_2O. — Durch Einw. von k. W. auf SrO,B_2O_3. Entsteht im Laufe einiger Stunden in Form von großen, durchsichtigen Prismen, die an der Luft matt werden. OUVRARD. Nach MALLARD (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 18) rhombische Prismen, D. 3.34.

γ) Mit 4 *Mol.* H_2O. — Durch Zers. von $2SrO,B_2O_3$ mit Wasser. OUVRARD.

δ) Mit 5 *Mol.* H_2O. — Man behandelt die aus $Na_2B_4O_7$ mit Sr-Salzen entstehende Fällung mit überschüssiger Lsg. von $Sr(OH)_2$. — Farblose, durchsichtige Prismen, ohne Zers. in W. löslich. Ein Liter W. löst bei 10° 2.3 g. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 253; *Compt. rend.* **96**, (1883) 1663).

f) $3SrO,5B_2O_3,7H_2O$. — Durch Vermischen der Lsgg. gleicher Mol. von $Na_2B_4O_7$ und $SrCl_2$ in der Kälte. Der entstehende Nd. darf nur abgepreßt, nicht ausgewaschen werden. Enthält bei 110° getrocknet 7 Mol. H_2O, bei 200° noch 3 Mol. Bei der Fällung aus sd. Lsg. enthält er weniger B_2O_3. H. ROSE (*Pogg.* **87**, 10; *J. B.* **1852**, 313).

g) $SrO,2B_2O_3$. *α) Wasserfrei.* — Vgl. a). — 1. Schmilzt man SrO mit einem Ueberschuß von B_2O_3, so erhält man zwei Schichten, deren obere nur wenig SrO enthält; auch die untere zeigt einen hohen Gehalt an B_2O_3. Erhitzt man dieselbe jedoch mehrere Tage lang, so entglast sie und gibt alsdann nach dem Pulvern den Ueberschuß von B_2O_3 an W. ab. Die zurückbleibenden Kristalle haben die Zus. $SrO,2B_2O_3$. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 243). — 2. Kocht man $SrCO_3$ mit wss. H_3BO_3, so erhält man warzenförmige Kristalle, welche sich in schmelzendem KCl,NaCl in Kristalle von $SrO,2B_2O_3$ verwandeln. Ebenso verhält sich der aus einer Lsg. von $Sr(NO_3)_2$ mittels $Na_2B_4O_7$ gefällte Nd. Die gleichen Kristalle erhält man, wenn man der Schmelze größere Mengen von $SrCl_2$ zusetzt oder Wasserdampf auf die schmelzende M. leitet, nur sind sie in letzterem Falle sehr voluminös. DITTE. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **113**, (1891) 1036) bestreitet die Existenz dieser Verb. — Lange, feine und dünne Nadeln, löslich in k. HNO_4, DITTE, ll. in verd. Säuren, unl. in Wasser. GUERTLER.

	Berechnet von GUERTLER.	GUERTLER.	DITTE. (Mittel)
SrO	42.45	42.15	42.58
B_2O_3	57.55	57.81	
$SrO,2B_2O_3$	100.00	100.00	

β) Wasserhaltig. — Durch doppelte Umsetzung zwischen $Na_2B_4O_7$ und $SrCl_2$ in wss. Lsg. — Löslich in NH_4-Salzen und in 130 T. sd. Wasser. BRETT. Enthält, bei Siedetemperatur gefällt und bei 100° getrocknet 4 Mol. H_2O; bei 280° enthält es noch 5.7% H_2O, ber. für 1 Mol. 5.81. LAURENT (*Compt. chim.* **1850**, 33; *J. B.* **1850**, 257). — Voluminöser Nd., welcher durch W. unter Abgabe von B_2O_3 zersetzt wird. DITTE.

	Berechnet von KRAUT.	LAURENT.
SrO	32.81	32.9
$2B_2O_3$	44.37	
$4H_2O$	22.82	23.7
$SrO,2B_2O_3,4H_2O$	100.00	

h) $SrO.3B_2O_3$. — Wird dargestellt wie f), nur daß man statt des $SrCl_2$ überschüssiges SrO anwendet. — Dicke, vierseitige, gestreifte und zugespitzte Säulen. Löslich in Säuren. DITTE.

i) $SrO.4B_2O_3$. α) *Mit* 7 *Mol.* H_2O. — Durch Kochen von f) mit H_3BO_3. Scheidet sich beim Abdampfen als weißes Pulver aus, welches bei 100° 22.0% SrO, und 22.5% H_2O enthält (ber. 20.3%, 24.7%). LAURENT.

β) *Mit* 12 *Mol.* H_2O. — Man fügt zu einer h. Lsg. von H_3BO_3 eine solche von $Sr(OH)_2$, wobei ein Nd. entsteht, der beim Umrühren verschwindet. Läßt man H_3BO_3 im Ueberschuß, so erhält man beim Abkühlen weiße Kristalle von $SrO.4B_2O_3.12H_2O$. DITTE.

k) $SrO.6B_2O_3$. — Wird von LAURENT kurz erwähnt.

C. *Strontiumperborat.* — Beim Versuch der Darst. dieser Verb. entstehen weiße, swl. Körper, deren Zus. mit den Versuchsbedingungen wechselt. BRUHAT u. DUBOIS (*Compt. rend.* **140**, 506; *C.-B.* **1905**, I, 853).

D. *Strontiumchloroborat.* $3SrO,5B_2O_3,SrCl_2$. — Man schmilzt unter Abschluß der Luft und besonders unter Fernhaltung von Feuchtigkeit eine Mischung von B_2O_3 und $SrCl_2$; man kann auch etwas SrO beifügen, dessen Menge aber nicht mehr als ein Mol. SrO auf ein Mol. B_2O_3 betragen darf. Bei langsamem Erkalten entstehen feine Nadeln, die durch Waschen mit k. W. leicht zu reinigen sind. Sie besitzen longitudinale Auslöschung. Wenig angreifbar durch k. W. und verd. Essigsäure. OUVRARD (*Compt. rend.* **142**, (1906) 281).

E. *Strontiumbromoborat.* $3SrO,5B_2O_3,SrBr_2$. — Darst. analog derjenigen von $3SrO.5B_2O_3.SrCl_2$. OUVRARD.

Strontium und Kohlenstoff.

Uebersicht: I. *Strontium und Kohlenstoff.* A. Strontiumcarbid. SrC_2, S. 176. — II. *Strontium, Kohlenstoff und Sauerstoff.* A. Strontiumcarbonyl. $Sr(CO)_2$, S. 177. — B. Strontiumkarbonat. $SrCO_3$, S. 177. — C. Strontiumacetat, S. 179. — D. Strontiumoxalat, S. 180. — E. Strontiumtartrat, S. 181. — III. *Strontium, Kohlenstoff und Stickstoff.* A. Strontiumcyanid. $Sr(CN)_2,4H_2O$, S. 182. — B. Strontiumcyanamid. SrN_2C, S. 182. — C. Ammoniumstrontiumtartrat. $(NH_4)_2Sr(H_4C_4O_6)_2,12H_2O$, S. 182. — D. $Sr(NO)_2,Sr(C_2H_3O_2)_2,2C_2H_4O_2,3H_2O$ (Strontiumacetohypazotit), S. 183. — E. Strontiumnitrat-Strontiumacetat. $Sr(NO_3)_2,Sr(CH_3CO_2)_2,3H_2O$, S. 183. — F. Strontiumnitrat-Pyridinnitrat. $Sr(NO_3)_2,C_5H_5N,HNO_3$, S. 183. — IV. *Strontium, Kohlenstoff und Schwefel.* A. Strontiumsulfokarbonat, S. 183. — B. Strontiumrhodanid. $Sr(SCN)_2,3H_2O$, S. 183. — V. *Strontium, Kohlenstoff und Halogene.* A. Strontiumchlorid-Phenylhydrazin. $SrCl_2,2C_6H_5.N_2H_3$, S. 183. — B. Strontiumbromid-Phenylhydrazin. $SrBr_2,2C_6H_5.N_2H_3$, S. 183. — C. Strontiumjodid-Phenylhydrazin. $SrJ_2,4C_6H_5.N_2H_3$, S. 184.

I. Strontium und Kohlenstoff. A. *Strontiumcarbid.* SrC_2. — Man erhitzt eine Mischung von 120 g SrO mit 30 g Zuckerkohle, oder von 150 g $SrCO_3$ mit 50 g Kohle in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen 15 bis 20 Minuten mittels eines Stromes von 350 Amp. und 70 Volt. — Schwarze M. von kristallinischem Bruch; die einzelnen Kristalle sind braunrot. D. 3.19. Chemisches Verhalten wie das des BaC_2 (vgl. S. 100). MOISSAN (*Compt. rend.* **118**, (1894) 683; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 1007; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 247). — Die Bildungstemperatur aus 10.3 g SrO und 3.6 g Zuckerkohle liegt unterhalb des Schmp. des Pt. Das entstehende SrC_2 schmilzt beim Schmp. des Pt noch nicht. KAHN (*Compt. rend.* **144**, 914; *C.-B.* **1907**, II, 18). — Löst in geschmolzenem Zustande Kohlenstoff auf, und zwar lösen sich beim Erhitzen mit einem Strom von 550 bis 600 Amp. und 90 Volt in

6	7	8	9	10 Minuten
1.30 bis 1.50	2.10 bis 2.25	2.75 bis 3.20	4.45	6.15 bis 6.25 % C.

KAHN (*Compt. rend.* **144**, 107; *C.-B.* **1907**, I, 931).

		Moissan.	
Sr	78.47	77.96	78.32
C	21.53	21.55	21.41
SrC_2	100.00	99.51	99.73

II. Strontium, Kohlenstoff und Sauerstoff. A. *Strontiumcarbonyl.* $Sr(CO)_2$. — Man leitet in die Lsg. von Sr in fl. NH_3 bei —45° CO ein, bis die Fl. entfärbt ist, und verdunstet das NH_3. Es hinterbleibt $Sr(CO)_2$ als schwach ockergelb gefärbte, pulverige Masse. Färbt sich an feuchter Luft sehr schnell tiefer, Wasserdampf greift aber nur langsam an; die wss. Lsg. ist durchsichtig gelb. Beim Erhitzen im Vakuum schwärzt es sich unter Zers. nach: $2Sr(CO)_2 = SrO + SrCO_3 + C$. Roederer (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1252; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 725).

B. *Strontiumkarbonat.* $SrCO_3$. — Findet sich in der Natur als Strontianit. — Wird dargestellt wie $BaCO_3$. Vgl. auch bei $SrSO_4$ die Zers. durch Alkalikarbonate. — Ueber Darst. von alkalifreiem $SrCO_3$ vgl. das Verfahren von Heyer bei $BaCO_3$, S. 102. — Die Fällung von Sr-Verbb. mit K_2CO_3 verläuft nur dann im ersten Moment quantitativ, wenn das Vierfache der ber. Menge K_2CO_3 angewandt wird. Na_2CO_3 fällt langsamer als K_2CO_3; Li_2CO_3 noch langsamer. Bewad (*J. russ. phys. Ges.* **1885**, (1) 89; *Ber.* **18** (Ref.) 208; *J. B.* **1885**, 462). — Wasserfreies CO_2 verbindet sich weder mit trockenem SrO noch mit trockenem $Sr(OH)_2$. Bei noch größerem Wassergehalt, z. B. bei Anwendung des Octohydrates, entführt der CO_2-Strom zuerst das W. und wirkt dann, als feuchtes CO_2, unter B. von Karbonat ein, von dem umsomehr entsteht, je mehr W. zugegen war, ohne daß die Ueberführung jemals quantitativ ist. Scheibler (*Ber.* **19**, (1886) 1973). Nach Heyer (*Ber.* **19**, (1886) 2684), sind Scheiblers Resultate für Strontiumoxydmonohydrat zutreffend; dagegen wird SrO durch Ueberleiten eines feuchten CO_2-Stromes zu Dihydrat gelöscht, welches dann wiederum in einem trockenen CO_2-Strome quantitativ in $SrCO_3$ übergehen kann; dagegen Scheibler (*Ber.* **19**, (1886) 2865). Nach Finkener (*Ber.* **19**, (1886) 2958), soll sich aus dem Dihydrat durch trockenes CO_2 teilweise $SrCO_3$, teilweise aber auch ein wasserhaltiges Karbonat bilden, welches neutral reagiert, bei 120° innerhalb einiger Stunden das W. noch nicht vollständig verliert und bei beginnender Rotglut zwar sämtliches H_2O, aber noch kein CO_2 abgibt. Dagegen: Heyer (*Ber.* **19**, (1886) 3222). Die Absorption des CO_2 durch SrO erfolgt bei 550° mit besonderer Heftigkeit; die Temp. steigt hierbei auf 1050°. Raoult (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1110).

Bildungswärme: $Sr(OH)_2$ verd. + $2H_2CO_3$ verd. = $SrCO_3$ krist. + H_2O + 21.0 Kal. Berthelot (*Annuaire du Bur. des Longitudes*, **1877**, 395; Ref. *Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 133). (Sr,O_2,CO): 251.02 Kal. Thomsen (*Ber.* **12**, 2031; *J. B.* **1879**, 118). Bildungswärme aus SrO und CO_2 auf trockenem Wege: 53.23 Kal. Desgl. auf nassem Wege: 20.55 Kal. Umsetzungswärme zwischen $SrCl_2$ und Na_2CO_3, jedes in 400 Mol. H_2O gelöst: 0.23 Kal. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 38; *J. B.* **1880**, 107). — Weißes, zartes Pulver. D. 3.62, Schröder (*Pogg.* **106**, 247; *J. B.* **1859**, 11). Nach Zoëga läßt es sich nach der gleichen Methode wie $BaCO_3$, vgl. S. 103, in kristallinischer Form erhalten. Das durch Ammoniumkarbonat in der Hitze gefällte $SrCO_3$ bildet formlose Kugeln, in der Hitze gefällt besitzt es die Form des Aragonits. G. Rose (*Pogg.* **42**, (1837) 360). Nach Knöfler (*Wied. Ann.* **38**, 136; *J. B.* **1889**, 151) fällt es bereits bei 0° sofort kristallinisch aus. Gefälltes $SrCO_3$ verwandelt sich beim Erhitzen im Rohr mit W. und NH_4NO_3 auf 150° bis 180° in Strontianitkristalle. Bourgeois (*Compt. rend.* **103**, 1088; *J. B.* **1886**, 2248). Der Strontianit kristallisiert rhombisch, isomorph mit Witherit und Aragonit. Durchscheinend, wachsglänzend, auch derb. D. 3.605 Mohs, 3.605 bis 3.713. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.6090 : 1 : 0.7239. Naumann. Wichtigste Formen: m{110}, b{010}, k{011}, q{021}, r{101}, o{111}, s{112}. Pseudohexagonaler Habitus. (110):

(1$\bar{1}$0) = *62°41'; (011):(0$\bar{1}\bar{1}$) = *71°48'. (001):(101) = 49°55½'; (111):(1$\bar{1}$1) = 49°58'; (112):(1$\bar{1}$2) = 34°34'. (111):(001) = 54°18'; (112):(001) = 34°50'. Ebene der opt. Achsen {010}; 1. Mittellinie c. Dana (*Syst.* 1892, 286). — Geschmacklos. Selbst natürliches $SrCO_3$ reagiert als Pulver alkal. Pleischl, Kenngott; künstliches reagiert schwach alkal. Fresenius, Blum (*Z. anal. Chem.* **44**, 12; *C.-B.* **1905**, I, 629). Leuchtet im Kathodenlicht sehr stark. Jackson (*J. Chem. Soc.* **65**, 734; *J. B.* **1894**, 186). Fluoresziert weder in Röntgen- noch in Becquerelstrahlen. Bary (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, 1, 894).

Verliert das CO_2 in heftigem Essenfeuer, Gay-Lussac u. Thénard; schon nach ¾ Stunden unter Beibehaltung der Gestalt aber Verringerung des Volumens, Aich (*Pogg.* **23**, (1831) 315). Verliert sämtliches CO_2 bei mäßiger Weißglut. Schaffgotsch (*Pogg.* **113**, 615; *J. B.* **1861**, 847). Zersetzt sich bei 820°. Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 300; *J. B.* **1887**, 205). Zersetzt sich über der gewöhnlichen Bunsenflamme noch nicht, dagegen langsam aber vollständig bei 1050°. Conroy (*J. Soc. Chem. Ind.* **10**, 104; *J. B.* **1891**, 2635). Gibt bei einstündigem Erhitzen auf 1100° noch kein SrO, bei solchem auf 1190° bereits 37 % und bei solchem auf 1250° fast 100 %. Herzfeld u. Stiepel (*Z. Ver. f. Rübenzuckerind.* **1898**, 833; *C.-B.* **1898**, II, 1197). 66.75 T. $SrCO_3$ hinterließen bei 10 Minuten langem Erhitzen auf:

Temp.	1130°	1140°	1145°	1160°	1170°	1185°	1220°
T.	66.75	66.75	66.75	63.30	49.40	46.60	46.60

Die Dissoziationstemperatur liegt demnach bei 1150°. Brill (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 281). — Beim Ueberleiten von Wasserdampf entweicht das CO_2 bereits bei niedrigerer Temp., wobei sich $Sr(OH)_2$ bildet. Gay-Lussac u. Thénard; aber auch beim Ueberleiten von trockener Luft oder H über in einem Glasrohr befindliches $SrCO_3$ wird ein großer Teil des CO_2 ausgetrieben. H. Rose (*Pogg.* **86**, 114; *J. B.* **1852**, 309).

In geschmolzenem $NaNO_3$ lösen sich 0.69 % $SrCO_3$. Guthrie (*J. Chem. Soc.* **47**, 94; *J. B.* **1885**, 112). Gleiche Mol. $SrCl_2$ und $SrCO_3$ schmelzen bei mäßiger Rotglut zu einer wasserhellen, dünnen Fl. zusammen, welche beim Erkalten zu einer homogenen, porzellanartigen M. von blättrigem Gefüge erstarrt. Döbereiner (*Pogg.* **15**, (1829) 240). Gleiche Mol. Na_2CO_3 und $SrCO_3$ schmelzen bei starker Glühhitze zu einer nach dem Erkalten steinigen M. von unebenem, schwach kristallinischem Bruche zusammen, welche auch bei Weißglut kein CO_2 abgibt. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* **38**, (1828) 247). Vor dem Lötrohr auf Kohle gibt $SrCO_3$ mit überschüssigem Na_2CO_3 ein klares, nach dem Erkalten milchweißes Glas, welches bei stärkerem Glühen unter Schäumen CO_2 verliert und in die Kohle einzieht. Berzelius. — Ueber Schmelzen mit Alkalisulfat vgl. bei $SrSO_4$, S. 149.

Ueber die Einw. von Mg auf $SrCO_3$ vgl. Chem. Verhalten des Mg. — Beim Erhitzen mit W. und S auf 120° bis 130° entstehen $SrSO_3$ und spurenweise $SrSO_4$; bei 150° färbt sich die Fl. vorübergehend blau, grün, braun, und beim Erkalten infolge eines Gehaltes an Polysulfid gelb. Geitner (*Ann.* **129**, 350; *J. B.* **1864**, 143). Verhält sich gegen H_2S bei Ggw. von W. wie $BaCO_3$, vgl. S. 104. Naudin u. Montholon. — Ueber die Umsetzungsgeschwindigkeit zwischen $SrCO_3$ und HCl oder HNO_3 bestimmter Konz.: Pawlewski (*Ber.* **13**, 324; *J. B.* **1880**, 11). Die Rk. mit Säuren bei Ggw. von absol. A., Methylalkohol oder Aceton verläuft wie beim $BaCO_3$, vgl. S. 104. Vallée. — Ll. in wss. Lsgg. von NH_4Cl, NH_4NO_3 oder Ammoniumsuccinat, Vogel, Brett, Wittstein, Smith, jedoch schwerer als $BaCO_3$ unter analogen Bedingungen. Fresenius. Reagiert mit einer Lsg. von NH_4Cl nach: $SrCO_3 + 2NH_4Cl = SrCl_2 + 2NH_3 + H_2O + CO_2$. Cantoni und Goguélia (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, 282; *C.-B.* **1904**, I, 1129); daselbst auch über die Schnelligkeit der Rk. bei verschiedenen Konzz. Ueber die Einw. von NH_4Cl, NaCl und KCl in Lsg. bei verschiedenen Tempp., Konzz. und in verschiedenen Zeiten: Cantoni u. Goguélia (*Bull. soc. chim.* [3] **33**, 23; *C.-B.* **1905**, I, 425).

1 Liter H_2O löst 10 mg Bineau, 55.4 mg Fresenius, 80 mg Kremers $SrCO_3$, ammoniakalisches W. löst weniger als reines. Fresenius. — Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. bei 18°: k = 15. Hieraus berechnet sich ein Gehalt der Lsg. von 11 mg im Liter. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit beträgt in der Nähe von 18° 0.015. Kohlrausch u. Rose (*Wied. Ann.* **50**, 127; *J. B.* **1893**, 102); vgl. auch Hollemann (*Z. physik. Chem.* **12**, 125; *J. B.* **1893**, 100). Leitfähigkeit eines ccm-Würfels der bei 18° gesättigten Lsg. in reziproken Ohm: $\lambda\,10^6 = 16.0$. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* **44**, 197; *C.-B.* **1903**, II, 275). — In CO_2-haltigem W. löst sich $SrCO_3$ etwas zu einer alkal. reagierenden Fl., aus welcher aber beim Abdampfen wieder $SrCO_3$ in Nadeln auskristallisiert. Pleischl.

	Berechnet von Schaffgotsch.		Stromeyer.	Schaffgotsch.	Klaproth. Strontianit.
SrO	103.6	70.19	70.31	70.14	69.85
CO_2	44	29.81	29.69	29.86	30.15
$SrCO_3$	147.6	100.00	100.00	100.00	100.00

Nach Abzug von 0.5% H_2O. Klaproth. Andere Analysen des Strontianits vgl. bei Dana, 6. Aufl., S. 285. Sie zeigen als Beimengungen mehrere % CaO, sowie kleine Mengen von Fe_2O_3,Mn_2O_3 und Wasser.

C. *Strontiumacetat.* a) *Normales.* $Sr(CH_3CO_2)_2$. α) *Mit* 0.5 *Mol.* H_2O. — Wird dargestellt wie die Ba-Verb. (S. 107) und kristallisiert bei 15° mit 4.23% H_2O. Mitscherlich. — Bildungswärme: ($Sr(OH)_2$ verd., $2CH_3CO_2H$ verd.): 26.6 Kal. Berthelot (*Annuaire du Bur. des Longitudes* **1877**, 395; Ref. *Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 133). $Sr(OH)_2$ (fest) + $2CH_3CO_2H$ (fest) = $Sr(CH_3CO_2)_2$ (fest) + H_2O (fest) + 58.8 Kal. Berthelot. — D. 1.981 bis 2.018 eines Präparates, welches weniger als ½ Mol. H_2O enthielt. D. des entwässerten 2.099. Schröder (*Ber.* **14**, (1881) 1608).

β) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Kristallisiert aus der wss. Lsg. bei niedriger Temp. in leicht verwitternden, wasserhellen Nadeln oder Säulen. Brooke (*Ann. Phil.* **23**, 288). Monoklin. a : b : c = 1.928 : 1 : 1.799. β = 96°10′. Brooke. Beobachtete Formen: p{110}, r{10$\bar{1}$}, ϱ{201}, a{100}, c{001}. Prismatisch nach der c-Achse. (110):(1$\bar{1}$0) = *124°54′; (110):(001) = 87°9′; (100):(001) = *83°50′ (100):(10$\bar{1}$) = 50°23′; (100):(201) = *26°48′. Rammelsberg (*Handb.* 1882, II, 85). — Besitzt scharfen Geschmack. Ll. in Wasser, Vauquelin, wl. in Alkohol. — $D._4^{18}$ der ½ n.-Lsg.: 1.0669. Mac Gregory (*Wied. Ann.* **51**, (1894) 128).

Aequivalentleitfähigkeit der wss. Lsg. bei 18° (m = ½ Mol.) nach Mac Gregory:

m	0.0001	0.0002	0.0006	0.001	0.002	0.006	0.01	0.05
$^k/_m \cdot 10^8$	769.8	768.3	762.7	756.8	737.4	708.8	687.5	587.3

m	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0
$^k/_m \cdot 10^8$	532.9	378.4	291.2	182.8	116.6

Die Lsg. von 1 Mol. $Sr(CH_3CO_2)_2$ in:	50	100	200 Mol. H_2O
zeigt bei 20.52° die spez. Wärme:	0.8505	0.9127	0.9513
und die Mol.-Wärme:	940	1830	3620

Marignac (*Arch. phys. nat.* **55**, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, 410; *J. B.* **1876**, 72). — Ueber Gefrierpunktserniedrigung wss. Lsgg: Calame (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 401).

b) *Saures.* α) $Sr(CH_3CO_2)_2,CH_3CO_2H.2H_2O$. — 1. Durch Abkühlen einer Lsg. von $Sr(CH_3CO_2)_2$ in 3 T. CH_3CO_2H, verd. mit ⅔ T. Wasser. — 2. Man mischt gesättigte Lsgg. von $Sr(CH_3CO_2)_2$ in W. und in Eisessig; diese Mischung erstarrt vollständig. — Nach 1) dicke Kristalle, nach 2) feine Nadeln. Villiers (*Compt. rend.* **85**, (1877) 1234).

	Berechnet.	Villiers. Gefunden.
$Sr(CH_3CO_2)_2$	68.15	68.46
überschüssige CH_3CO_2H	19.90	20.08

β) $3Sr(CH_3CO_2)_2,4CH_3CO_2H$. 1. *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Man löst in der Hitze bis zur Sättigung $Sr(CH_3CO_2)_2$ in Eisessig. Scheidet sich während des Erkaltens aus. Kleine, sehr leicht verwitternde Prismen. VILLIERS.

	Berechnet.	VILLIERS. Gefunden.
$Sr(CH_3CO_2)_2$	69.07	69.37
überschüssige CH_3CO_2H	26.89	26.78

2) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Man mischt bei niedriger Temp. eine gesättigte Lsg. von $Sr(CH_3CO_2)_2$ mit dem gleichen Vol. Essigsäure. Kurze, seidenglänzende Nadeln. VILLIERS.

	Berechnet.	VILLIERS. Gefunden.
$Sr(CH_3CO_2)_2$	63.92	64.07
überschüssige CH_3CO_2H	24.88	24.90

γ) $2Sr(CH_3CO_2)_2,3CH_3CO_2H,3H_2O$. — Man löst entwässertes $Sr(CH_3CO_2)_2$ mit CH_3CO_2H, die einige % H_2O enthält. Ziemlich gut ausgebildete, aber sehr leicht veränderliche Kristalle. VILLIERS.

	Berechnet.	VILLIERS. Gefunden.
$Sr(CH_3CO_2)_2$	66.50	66.70
überschüssige CH_3CO_2H	29.12	29.08

D. *Strontiumoxalat.* a) *Normales.* SrC_2O_4. *Mit* 2 *und* 2.5 *Mol.* H_2O. — Durch Fällung der wss. Lsg. von Sr-Salzen mit Alkalioxalat. Wird die Fällung in der Siedehitze vorgenommen, so enthält die Verb. 2 Mol. H_2O. SOUCHAY u. LENSSEN (*Ann.* **102**, (1857) 35). Dementsprechend fand BÉRARD (*Ann. Chim* 73, (1810) 263) 54.46 % SrO; VAUQUELIN sowie THOMSEN (*Phil. Trans.* **1808**, 63) fanden noch weniger H_2O nämlich 59.5 % bzw. 60.23 % SrO. Verliert bei 100° kein H_2O, (gef. in der bei 100° getrockneten Substanz 52.75 % SrO; ber. für $SrC_2O_4,2H_2O$ 53.61 % SrO). SOUCHAY u. LENSSEN. — Bei der Fällung in der Kälte fällt die Verb. mit 5 Mol. H_2O aus. Von diesen entweicht ein Mol. bei 60°, zwei weitere bei 100°, der Rest bei 150°. SOUCHAY u. LENSSEN. Nach KARLOVSZKY (*Z. Kryst.* **19**, (1891) 202) scheiden sich zweierlei Kristalle aus der Lösung aus, von denen trikline wahrscheinlich ein, tetragonale drei Moleküle Wasser enthalten. — Bildungswärme: ($Sr(OH)_2$ verd., $H_2C_2O_4$ verd.): 35.2 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes* **1877**, 395; *Ref. Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 133). $Sr(OH)_2$ (fest) + $H_2C_2O_4$ (fest) = SrC_2O_4 (gefällt, wasserhaltig) + H_2O (fest) + 42.6 Kal. BERTHELOT. — Löst sich, frisch gefällt, in 12000 T. k. W., in etwas weniger h. Wasser. SOUCHAY u. LENSSEN. — Ein Liter W. löst bei 18° 46 mg SrC_2O_4. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **50**, 355; *C.-B.* **1905**, I, 200). Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. bei 18°: k = 51. Hieraus berechnet sich ein Gehalt derselben von 45 mg im Liter. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit um 18° herum beträgt 0.018. KOHLRAUSCH u. ROSE (*Wied. Ann.* **50**, 127; *J. B.* **1893**, 102). Später fand KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44**, 197; *C.-B.* **1903**, II, 275) die Leitfähigkeit eines ccm der gesättigten Lsg. bei 18° in reziproken Ohm zu $\lambda \cdot 10^6 = 54.0$. — Löslichkeit in Essigsäure verschiedener Konz. bei 26° bis 27° nach HERZ u. MUHS (*Ber.* **36**, (1903) 3717):

Normalität der Essigsäure:	0.00	0.58	1.45	2.89	3.86	5.79	16.26
g Salz in 50.052 ccm Lsg.:	0.0045	0.0263	0.0311	0.0321	0.0299	0.0248	0.0030

			SOUCHAY u. LENSSEN.		
SrO	104	47.06	46.65	46.64	46.10
C_2O_3	72	32.58	32.23		
$2.5H_2O$	45	20.36			
$SrC_2O_4,2.5H_2O$	221	100.00			

b) *Saures.* $SrH_2(C_2O_4)_2,2H_2O$. — Nach Bérard löst sich die Verb. a) nur wenig in wss. $H_2C_2O_4$. — Nur einmal rein erhalten, als eine ziemlich konz. Lsg. von $SrCl_2$ mit dem ein- bis zweifachen Vol. starker HCl und dem drei- bis vierfachen Vol. einer bei 60° gesättigten Lsg. von $H_2C_2O_4$ versetzt wurde. Stark glänzende kleine Säulen mit pyramidalen Endflächen, meist drusenförmig vereinigt. — Enthielt 34.0 % SrO; ber. 34.4 %. — Verwittert an der Luft. Zersetzt sich mit k. W. allmählich, mit h. W. augenblicklich unter B. von a). Souchay u. Lenssen (*Ann.* **102**, (1857) 37). — Thomsen erhielt [auf welche Weise?] ein saures Salz, welches 43.1 % SrO enthielt. — Auf Zusatz von wenig $H_2C_2O_4$ zu konz. Lsgg. von $SrCl_2$ oder $Sr(NO_3)_2$ wird stets die Verb. a) mit 5 Mol. H_2O (nicht mit 6 Mol. H_2O, wie Wicke (*Ann.* **90**, (1854) 103) angibt), erhalten. Wird dagegen eine konz. Lsg. von $H_2C_2O_4$ mit wenig $SrCl_2$ oder $Sr(NO_3)_2$ versetzt, so fällt ein kristallinisches Gemenge von a) mit saurem Salz aus. Ein solches erhält man auch, wenn man a) in rauchende, auf 100° erwärmte HCl einträgt, bis Sättigung eingetreten ist. Souchay u. Lenssen. Zu ähnlichen Resultaten gelangte Clapton (*Chem. Soc. Quart. J.* 5, (1852) 223).

E. *Strontiumtartrat.* (*d-Tartrat*). a) *Normales.* $SrH_4C_4O_6$. *Mit* 3, 6 *und* 8 *Mol.* H_2O. — 1. Das durch Auflösen von $Sr(OH)_2$ in wss. $H_6C_4O_6$ erhaltene Salz besitzt die Zus. $SrH_4C_4O_6,3H_2O$. Cantoni u. Zachoder (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1122; *C.-B.* **1905**, I, 26). — 2. Aus der Lsg. von $SrCO_3$ in überschüss. h. wss. $H_6C_4O_6$ kristallisiert es beim Erkalten in hemiedrisch ausgebildeten Säulen mit 6 Mol. H_2O, die bei 100° kein W. verlieren. Marignac (*Ann. Min.* [5] **15**, 280; *J. B.* **1859**, 286). Dieselben enthielten 35.56 % SrO; ber. für $SrH_4C_4O_6,6H_2O$ 35.75 % SrO. — 3. $H_6C_4O_6$ gibt in wss. $Sr(OH)_2$ eine Trübung, die sich im Ueberschuß der $H_6C_4O_6$ wieder löst. Durch Zufügen bis zur Neutralisation und gelindes Eindampfen erhält man die Verb. mit 8 Mol. H_2O in kleinen, rechtwinkligen, an den Rändern zugeschärften Tafeln. Dulk u. Neumann (*Schw.* **64**, (1832) 180, 193). Die wss. Lsg. von $K_2H_4C_4O_6$ gibt in einer solchen von $SrCl_2$ weiße Flocken, welche innerhalb einer Minute kristallinisch werden. Wittstein (*Repert.* 57, (1837) 22). In einer Lsg. von $Sr(NO_3)_2$ entsteht gleichfalls ein schwacher Nd., welcher sich bei gelindem Erwärmen löst, sich aber beim Sieden reichlich in glänzenden Kristallen absetzt. Nach Dulk enthalten diese Kristalle jedoch KNO_3 beigemischt. Aus der k. wss. Lsg. von $Sr(NO_3)_2$ und $K_2H_4C_4O_6$ kristallisieren schiefe, rhombische Säulen. Teschemacher (*Phil. Mag. Ann.* **3**, (1828) 29). — Monoklin: a : b : c = 0.7428 : 1 : 0.6393; β = 102°0'. Dünne rechtwinklig umgrenzte Tafeln nach a{100}; rechts tritt p{110}, links o{1$\bar{1}$1} und {$\bar{1}$11} auf; q{011}, r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, a{100}, b{010}, c{001}. (110):(100) = 36°0'; (110):(001) = 80°19'; (100):(001) = *78°0'; (100):(101) = 42°38'; (100):(10$\bar{1}$) = *56°17'; (1$\bar{1}$1):(100) = 47°22'; (1$\bar{1}$1):(100) = 60°39'; (1$\bar{1}$1):(001) = 41°39'; ($\bar{1}$11):(001) = 51°56'. Marignac. Rammelsberg (*Handb.* **1882**, II, 132). — Läßt beim Glühen unter Luftabschluß einen pyrophorischen Rückstand. Böttger. Es löst sich in 147 T. H_2O von 16°. Dulk.

Löslichkeit in W. von verschiedener Temp. nach Cantoni u. Zachoder:

Temp.:	0	5	10	15	20	25	30
g Salz im Lit.:	1.121	1.300	1.490	1.738	2.001	2.240	2.510

Temp.:	30	40	45	50	55	60°
g Salz im Lit.:	2.885	3.280	3.675	4.070	4.465	4.860.

Löslichkeit in Essigsäurre verschiedener Konzentration bei 26° bis 27° nach Herz u. Muhs (*Ber.* **36**, (1903) 3716):

Normalität der Essigsäure:	0.00	0.565	1.425	2.58	3.77	5.65	16.89
g Salz in 50.052 ccm Lsg.:	0.1135	0.3395	0.4315	0.4979	0.5247	0.4917	0.0918

— Löst sich langsam in einer wss. Lsg. von NH_4NO_3, schnell in einer solchen von NH_4Cl oder Ammoniumsuccinat. Wittstein.

	Berechnet von Gmelin.	Dulk.
SrO	33.77	34.33
$H_4C_4O_5$	42.86	
$8H_2O$	23.37	21.51
$SrH_4C_4O_6,8H_2O$	100.00	

b) *Saures.* α) $Sr(H_5C_4O_6)_2$. 1. *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Triklin. a : b : c = 1.0404 : 1 : 1.1375; α = 89°18'; β = 108°46'; γ = 64°33'. Beobachtete Formen: p{110}, q{011}, q'{0$\bar{1}$1}, r{101}, r'{$\bar{1}$01}, a{100}, b{010}, c{001}. (100) : (010) = *117°16'; (110) : (100) = 54°13'; (010) : (001) = *100°9'; (011) : (010) = 44°5'; (0$\bar{1}$1) : 0$\bar{1}$0) = *35°43'; (001) : (100) = *68°46'; (001) : (101) = 38°7'; (001) : ($\bar{1}$01) = *63°43'. Außer bei a, b, c und r' fehlen die Parallelflächen immer. Unvollkommen spaltbar nach c. SCACCHI (*Att. R. Acad. Napoli* 1863; RAMMELSBERG (*Handb.* 1882, II, 133).

2. *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Aus der Lösung von a) in konz. wss. $H_6C_4O_6$ scheiden sich große Kristalle aus, welche mit W. in a) und $H_6C_4O_6$ zerfallen. SCACCHI (*Pogg.* 109, (1860) 373). Monoklin, hemimorph. MÜGGE, BÖHMER u. SOMMERFELDT (*N. Jahrb. Min.* 1899, II, 72).

3. *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Dimorph: I. Triklin. a : b : c : = 0.8861 : 1 : 0.8735. α = 102°48'; β = 113°7'; γ = 74°20'. Beobachtete Formen: o{$\bar{1}\bar{1}$1}, p{110}, p'{1$\bar{1}$0}, n{1$\bar{2}$0}, q{011}, q'{0$\bar{1}$1}, k{012}, r{$\bar{1}$01}, a{100}, b{010}, c{001}. Parallelflächen sind nur von a, b, c, q' vorhanden. (100) : (010) = *101°47'; (010) : (110) = 35°57'; (0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0) = 44°56'; (001) : (110) = 70°30'; (001) : (1$\bar{1}$0) = 100°32'; (010) : (001) = *82°31'; (010) : (011) = 48°2'; (0$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$1) = 57°48'; (100) : (001) = *69°14'; ($\bar{1}\bar{1}$1) : ($\bar{1}$00) = 66°13'; ($\bar{1}\bar{1}$1) : (0$\bar{1}$0) = *68°14'; ($\bar{1}\bar{1}$1) : (001) = *61°16'. Spaltbar nach b. SCACCHI.

II. Monoklin. a : b : c = 0.7520 : 1 : 0.7066; β = 112°37'. Beobachtete Formen: p{110}, n{310}, q{011}, k{012}, a{100}, b{010}, c{001}. (110) : (010) = *55°14'; (310) : (3$\bar{1}$0) = 26°4'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 66°14'; (011) : (010) = *56°53'; (012) : (0$\bar{1}$2) = 24°42'; (001) : (100) = *67°23'. Die Flächen links der Symmetrieebene sind größer als rechts. Vollkommen spaltbar nach b. SCACCHI. RAMMELSBERG (*Handb.* 1882, II, 135).

β) $Sr(H_5C_4O_6)_2.2H_6C_4O_6$. — Rhombisch. a : b : c = 0.9500 : 1 : 0.8766. Beobachtete Formen: p{1$\bar{1}$0}, n{120}, r{101}, ρ{102}, a{100}, c{001}. (110) : (100) = *43°32'; (120) : (1$\bar{2}$0) = 124°28'; (101) : ($\bar{1}$01) = 85°24'; (102) : ($\bar{1}$02) = *49°32'; (110) : (101) = 60°33'. Sehr vollkommen spaltbar nach a. SCACCHI. RAMMELSBERG (*Handb.* 1882, II, 135).

III. Strontium, Kohlenstoff und Stickstoff. A. *Strontiumcyanid.* $Sr(CN)_2$, $4H_2O$. — 1. Analog dem $Ba(CN)_2$ aus $Sr_2Fe(CN)_6$, welches seinerseits durch Kochen von Berlinerblau mit wss. $Sr(OH)_2$ gewonnen wird. C. SCHULTZ (*Dissert. Göttingen* 1856, 6; *J. prakt. Chem.* 68, (1856) 257). — 2. Durch Einw. von HCN auf krist. $Sr(OH)_2$ und Verdunsten der Lsg. im Vakuum. JOANNIS (*Compt. rend.* 92, (1881) 1417). — 3. Die Rk. $SrCO_3 + 3C + N_2 = Sr(CN)_2 + CO_2 + CO$ vollzieht sich bei 1200° bis 1250° derart, daß 1.4 % $Sr(CN)_2$, daneben aber noch 0.8 % SrN_2C entstehen. KÜHLING (*Ber.* 40, (1907) 310). — Bildungswärme: Sr (fest) + $(CN)_2$ (gasförm.) + $4H_2O$ (fest) = $Sr(CN)_2,4H_2O$ (fest) + 121.60 Kal.; desgl. $Sr(CN)_2$ (gelöst) + 117.40 Kal. SrO (gelöst) + 2HCN (gelöst) = $Sr(CN)_2$ (gelöst) + 6.26 Kal. Lösungswärme: $Sr(CN)_2.4H_2O$: —2.24 Kal. JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [5] 26, (1882) 482; *J. B.* 1881, 1119). — Kleine, dem $Ba(CN)_2$ völlig ähnliche, SCHULTZ, weiße, rhombische Kristalle. JOANNIS. Kann nicht entwässert werden, sondern spaltet hierbei langsam HCN ab. — A. fällt aus der wss. Lsg. etwas $Sr(OH)_2$. JOANNIS.

		JOANNIS.
Sr	41.37	40.83
2CN	24.58	24.14
$4H_2O$	34.05	35.03
$Sr(CN)_2.4H_2O$	100.00	100.00

B. *Strontiumcyanamid.* SrN_2C. — Durch Auflösen von $Sr(OH)_2$ in einer wss. Lsg. von H_2N_2C. — Nimmt beim Einleiten von CO_2 1 Mol. desselben unter B. eines als Nd. ausfallenden Additionsprod. auf. MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878), 427).

C. *Ammoniumstrontiumtartrat.* $(NH_4)_2Sr(H_4C_4O_6)_2$, $12H_2O$. — Man neutralisiert eine Lsg. von $SrCO_3$ in überschüssiger $H_6C_4O_6$ mit NH_3. Rhombisch bisphenoidisch. a : b : c = 0.6993 : 1 : 0.6830. MARIGNAC. Dünne viereckige Täfelchen nach b{010} mit den Randflächen: o{111}, ω{$\bar{1}$11}, m{110}, p{120}, k{021}, q{011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 69°56'; (011) : (010) = 55°40'; (021) : (010) = 36°12'; (110) : (111) = *40°0';

(111) : (1$\bar{1}$1) = 52°4′; (111) : ($\bar{1}$11) = 77°46′. MARIGNAC. RAMMELSBERG (*Handb.* 1882, II, 136). Enthielt 16.23 % SrO; ber. 16.29 %. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] **12**, 280; *J. B.* **1859**, 287).

D. $Sr(NO)_2,Sr(C_2H_3O_2)_2,2CH_3CO_2H,3H_2O$. (*Strontiumacetohypazotit.*) — Darst. und Eigenschaften wie die des Ca-Salzes. Kleine prismatische Nadeln. Zersetzt sich bei gewöhnlicher Temp. nach einigen Tagen, beim Erhitzen sofort. Schwerer löslich als das Ca-Salz. MAQUENNE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **18**, (1889) 568; *Compt rend.* **108**, (1889) 1303).

	Berechnet.	MAQUENNE. Gefunden.
Sr	33.21	33.15
H	3.80	3.80
N	5.31	5.59
C	18.22	18.35

E. *Strontiumnitrat-Strontiumacetat.* $Sr(NO_3)_2.Sr(CH_3CO_2)_2,3H_2O$. — Kristallisiert bei freiwilligem Verdunsten einer mit etwas Essigsäure angesäuerten Lsg. der Komponenten. Große, wasserhelle, luftbeständige Tafeln. v. HAUER (*J. prakt. Chem.* **74**, (1858) 432). Triklin. a : b : c = 0.520 : 1 : 1.170. α = 83°26′; β = 103°15′; γ = 88°40′. Beobachtete Formen: a{100}, vorherrschend b{010}, c{001}, p{1$\bar{1}$0}, q{011}, q′{0$\bar{1}$1}, o{$\bar{1}$14}. Kristalle in der Richtung der Achse a verlängert. (100) : (010) = 90°10′; (100) : (1$\bar{1}$0) = *26°58′; (010) : (001) = 96°26′; (011) : (011) = *52°22½′; (011) : (010) = *44°3½; (011) : (0$\bar{1}$1) = 97°29′; (100) : (011) = *80°41′; ($\bar{1}$14) : ($\bar{1}$00) = 71°22′; ($\bar{1}$14) : (001) = 35°56′; ($\bar{1}$14) : (010) = 80°17′. Vollkommen spaltbar nach c, deutlich nach b. ZEPHAROVICH (*Ber. Wien. Akad.* **41**, 517). RAMMELSBERG (*Handb.* **1882**, II, 99). — Enthielt 11.45 % H_2O, 43.49 % SrO; ber. 11.25; 43.33. v. HAUER.

F. *Strontiumnitrat-Pyridinnitrat.* $Sr(NO_3)_2,C_5H_5N,HNO_3$. — Aus der wss. Lsg. der Komponenten. Weiß, gut kristallisierend. An der Luft nicht zersetzlich und völlig geruchlos. PINCUSSOHN (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 390).

	Berechnet.	PINCUSSOHN. Gefunden.
Sr	24.75	24.66
C_5H_5N	22.35	22.50

IV. Strontium, Kohlenstoff und Schwefel. A. *Strontiumsulfokarbonat.* — Die im Vakuum eingedampfte, braungelbe Lsg. hinterläßt eine strahlige, blaßzitronengelbe, verwitterte M., welche bei jedesmaligem Befeuchten rotbraun wird, und welche leichter in W. löslich ist als die entsprechende Ba-Verb. BERZELIUS. Kristallisiert nicht. SESTINI (*Ber.* 5, (1872) 327).

B. *Strontiumrhodanid.* $Sr(SCN)_2,3H_2O$. — Man neutralisiert eine Lsg. von HSCN mit $SrCO_3$ und verdunstet das Filtrat zuerst im Wasserbade, dann über konz. H_2SO_4. — Kristallisiert nach PORRET (*Phil. Trans.* **1814**, 527; *Ann. Phil.* **13**, (1819) 356) in zerfließlichen Nadeln, nach MEITZENDORFF (*Pogg.* **56**, (1842) 63) nur in Kristallwarzen, welche über konz. H_2SO_4 verwittern, die in ihnen enthaltenen drei Mol. H_2O nur schwierig beim Erhitzen verlieren, worauf der Rückstand zwischen 160 und 170° sich zu zersetzen beginnt; hierbei entstehen die gleichen Prodd. wie bei dem Ba-Salz (vgl. S. 115). Enthielt 34.36 % Sr, ber. 34.11 %. MEITZENDORFF.

V. Strontium, Kohlenstoff und Halogene. A. *Strontiumchlorid-Phenylhydrazin.* $SrCl_2,2C_6H_5.N_2H_3$. — Analog der entsprechenden Ca-Verb., jedoch durch die üblichen Lösungsmittel unter Entziehung von Phenylhydrazin leicht zersetzlich. MOITESSIER (*Compt. rend.* **127**, (1898) 722).

B. *Strontiumbromid-Phenylhydrazin.* $SrBr_2,2C_6H_5.N_2H_3$. a) *Wasserfrei.* — Durch Erhitzen von je 50 g beider Komponenten erhält man eine homogene Fl., welche beim Abkühlen auf 0° Kristalle abscheidet. — Zerfließlich, ll. in A., unl. in Ae., letzterer entzieht allmählich Phenylhydrazin. MOITESSIER.

b) *Wasserhaltig.* — Benutzt man zur Darst. des vorigen statt des A. eine Mischung gleicher Teile A. und W., so erhält man eine kristallisierte, wasserhaltige Verb., welcher Ae. und C_6H_6 sehr schnell Phenylhydrazin entziehen. MOITESSIER.

C. *Strontiumjodid-Phenylhydrazin.* $SrJ_2,4C_6H_5.N_2H_3$. — Durch Einw. von $C_6H_5.N_2H_3$ auf SrJ_2, welches in 50 %igem A. gelöst ist. Kristallisiert beim Verdunsten im Vakuum in prismatischen Kristallen. Zerfließlich, sll. in Alkohol. Zersetzt sich bei 100°. MOITESSIER (*Compt. rend.* **127**, (1898) 723).

Strontium und Kalium.

A. *Kaliumstrontiumsulfat.* a) $K_2SO_4,SrSO_4$. — Man vermischt die Lsgg. von $SrSO_4$ und viel überschüssigem K_2SO_4 und engt ein. Hierbei fällt das Sr vollständig aus. Der Nd. bildet ein aus mikroskopischen Säulen bestehendes Pulver, welches bei Rotglut zu einer zähen M. schmilzt. Wird durch wss. Ammoniumkarbonat völlig zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* **93**, 604; *J. B.* **1854**, 293).

		WEBER.
K_2SO_4	50.84	51.02
$SrSO_4$	48.33	48.74
$^1/_6H_2O$	0.83	0.84
$K_2SO_4,SrSO_4,^1/_6H_2O$	100.00	100.60

WEBER's Analyse bei ROSE.

b) $2K_2SO_4,3SrSO_4$ (?). — Aus einer Schlempe von D. 1.1 bis 1.2 bei einem Ueberdruck, unter welchem die Fl. bei 115 bis 120° siedete, schieden sich kristallisierte Ansätze aus, welche 56.836 % $SrSO_4$, 3.539 % $CaSO_4$, 34.232 % K_2SO_4, 3.687 % Na_2SO_4 und 1.130 % K_2CO_3 enthielten. Dieselben bilden jedoch wohl kein Doppelsalz, sondern nur einen Mischkristall, zumal sich nach BRÖGGER die D. eines solchen Doppelsalzes zu 2.89096, nach TSCHERMAK die D. eines solchen Mischkristalls zu 2.6828 berechnet, während die D. in Wirklichkeit 2.53791 betrug. WOLFMANN (*Oesterr. Z. Zuckerind.* 25, 997; *C.-B.* **1897**, I, 632).

B. *Kaliumstrontiumthiosulfat.* $K_2S_2O_3,SrS_2O_3,5H_2O$. — Aus der Mischung gleicher Mol. der Komponenten kristallisiert anfangs nur das Sr-Salz, später das Doppelsalz. Feine, seidenglänzende, vielfach verfilzte Nadeln, ll. in Wasser. FOCK u. KLÜSS (*Ber.* **24**, (1891) 3017).

			FOCK u. KLÜSS.
K_2O	94	19.60	18.68
SrO	103.5	21.59	23.20
$2S_2O_2$	192	40.04	40.57
$5H_2O$	90	18.77	
$K_2S_2O_3,SrS_2O_3,5H_2O$	479.5	100.00	

C. *Kaliumstrontiumnitrit.* — Analog der Ba-Doppelverb. (S. 116) LANG.

D. *Kaliumstrontiumimidosulfat.* — BERGLUNDS Analysen entsprechen einer Formel $K_6Sr_{12}H(NS_2O_6)_{11}.13H_2O$. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 1625).

E. *Hydroxylamindisulfosaures Kalium-Strontium.* $8(KSrNS_2O_7,2H_2O)$, $(HO.Sr)_3NS_2O_7$. — Man vermischt eine w. Lsg. von $Sr(OH)_2$ mit einer Lsg. von $K_5H(NS_2O_7)_2$; die Mischung bleibt einige Zeit klar, erfüllt sich dann aber plötzlich mit feinen, seideglänzenden Nädelchen, die auch nach dem Trocknen ihren Glanz bewahren. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 565).

		DIVERS u. HAGA.
	Berechnet.	Gefunden.
K	9.39	9.39
Sr	28.96	28.69
NO	8.12	8.16
S	17.33	17.41
H_2O	8.44	8.67

F. *Kaliumstrontiumorthophosphat.* $KSrPO_4$. — 1. Man erhitzt eine innige Mischung von $Sr_2P_2O_7$ mit 25 T. K_2SO_4. Bei 800 bis 1000° bildet sich neben $KSrPO_4$ in sehr erheblicher Menge $SrSO_4$, bei 1400 bis 1500° jedoch verschwindet letzteres fast vollständig. Nach dem Waschen mit h. W. erhält man ein kristallinisches Pulver. Grandeau (*Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 206). — 2. Man glüht ein Gemenge von $Sr_2P_2O_7$ mit der äquimolekularen Menge K_2CO_3 und wäscht mit W. aus. Mikrokristallinisches Pulver. H. Rose (*Pogg.* 77, 293; *J. B.* 1849, 232). — 3. Man löst SrO in geschmolzenem K_3PO_4 und läßt sehr langsam abkühlen. Der beim Ausziehen mit W. hinterbleibende Rückstand ähnelt der entsprechenden Ba-Verb. (vgl. S. 119). Löslich in verd. Säuren. Ouvrard (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1599; *Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 302).

	Berechnet von Grandeau.	Ouvrard.		Grandeau.		Rose.
K_2O	21.28	21.12	21.05	21.11	21.07	17.62
SrO	46.60	46.24	46.10	46.72	46.31	49.33
P_2O_5	32.12	32.06	32.29	31.90	32.09	34.01
$KSrPO_4$	100.00	99.42	99.44	99.73	99.47	100.96

Die Substanz von Rose hatte beim Auswaschen K_2O verloren.

G. *Kaliumstrontiumpyrophosphat.* $K_2SrP_2O_7$. — Man löst SrO oder $Sr_3(PO_4)_2$ in geschmolzenem KPO_3 oder $K_4P_2O_7$ und läßt sehr langsam erkalten; Zugabe von KCl in mäßigen Grenzen befördert die Kristallisation, bei Anwesenheit größerer Mengen von KCl bilden sich Chlorophosphate. Nach dem Ausziehen mit W. hinterbleiben durchsichtige, hexagonale Tafeln, die sich vom regulären Oktaeder ableiten. D.[20] 2.9. Löslich in verd. Säuren. Ouvrard.

		Ouvrard.	
K_2O	27.64	27.27	27.04
SrO	30.59	30.32	30.92
P_2O_5	41.77	41.51	41.61
$K_2SrP_2O_7$	100.00	99.10	99.60

H. *Kaliumstrontiumdimetaphosphat.* $K_2Sr(P_2O_6)_2,4H_2O$. — Der analogen K-Ba-Verb. vollkommen entsprechend (vgl. S. 119). Glatzel (*Dissertat. Würzburg* 1880).

J. *Kaliumstrontiumhexametaphosphat.* $K_2Sr_2P_6O_{18}$. — Man digeriert das durch Schmelzen von KH_2PO_4 erhaltene Prod. zwei Monate lang mit $SrCl_2$-Lsg., welche häufig zu erneuern ist. Das lufttrockene Prod. enthielt 4.63 % H_2O; ber. für $^4/_3$ H_2O 4.60 %. Tammann (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 435).

		Tammann.
K	10.76	10.56
Sr	24.16	24.17
PO_3	65.18	64.98
$K_2Sr_2P_6O_{18}$	100.00	99.72

K. *Kaliumstrontiumtartrat.* $K_2Sr(H_4C_4O_6)_2,2H_2O$. — Ganz analog der entsprechenden K-Ba-Verbindung. Thénard (*Ann. Chim.* **38**, 30); Dulk (*Schw.* **64**, (1832) 180, 193).

Lufttrocken.	Berechnet von Gmelin.	Dulk.
K_2O	18.94	18.53
SrO	20.86	20.42
$2H_4C_4O_5$	52.97	
$2H_2O$	7.23	6.76
$K_2Sr(H_4C_4O_6)_2,2H_2O$	100.00	

Strontium und Natrium.

A. *Natriumstrontiumimidosulfat.* $NaSrN(SO_3)_2,3H_2O$. — Man mischt Lsgg. von 2 Mol. $Na_3N(SO_3)_2$ und 3 Mol. $Sr(OH)_2$; der anfangs entstehende

b) *Wasserhaltig.* — Benutzt man zur Darst. des vorigen statt des A. eine Mischung gleicher Teile A. und W., so erhält man eine kristallisierte, wasserhaltige Verb., welcher Ae. und C_6H_6 sehr schnell Phenylhydrazin entziehen. MOITESSIER.

C. *Strontiumjodid-Phenylhydrazin.* $SrJ_2,4C_6H_5.N_2H_3$. — Durch Einw. von $C_6H_5.N_2H_3$ auf SrJ_2, welches in 50 %igem A. gelöst ist. Kristallisiert beim Verdunsten im Vakuum in prismatischen Kristallen. Zerfließlich, sll. in Alkohol. Zersetzt sich bei 100°. MOITESSIER (*Compt. rend.* **127**, (1898) 723).

Strontium und Kalium.

A. *Kaliumstrontiumsulfat.* a) $K_2SO_4,SrSO_4$. — Man vermischt die Lsgg. von $SrSO_4$ und viel überschüssigem K_2SO_4 und engt ein. Hierbei fällt das Sr vollständig aus. Der Nd. bildet ein aus mikroskopischen Säulen bestehendes Pulver, welches bei Rotglut zu einer zähen M. schmilzt. Wird durch wss. Ammoniumkarbonat völlig zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* **93**, 604; *J. B.* **1854**, 293).

		WEBER.
K_2SO_4	50.84	51.02
$SrSO_4$	48.33	48.74
$^1/_6H_2O$	0.83	0.84
$K_2SO_4,SrSO_4,^1/_6H_2O$	100.00	100.60

WEBER'S Analyse bei ROSE.

b) $2K_2SO_4,3SrSO_4$ (?). — Aus einer Schlempe von D. 1.1 bis 1.2 bei einem Ueberdruck, unter welchem die Fl. bei 115 bis 120° siedete, schieden sich kristallisierte Ansätze aus, welche 56.836 % $SrSO_4$, 3.539 % $CaSO_4$, 34.232 % K_2SO_4, 3.687 % Na_2SO_4 und 1.130 % K_2CO_3 enthielten. Dieselben bilden jedoch wohl kein Doppelsalz, sondern nur einen Mischkristall, zumal sich nach BRÖGGER die D. eines solchen Doppelsalzes zu 2.89096, nach TSCHERMAK die D. eines solchen Mischkristalls zu 2.6828 berechnet, während die D. in Wirklichkeit 2.53791 betrug. WOLFMANN (*Oesterr. Z. Zuckerind.* 25, 997; *C.-B.* **1897**, I, 632).

B. *Kaliumstrontiumthiosulfat.* $K_2S_2O_3,SrS_2O_3,5H_2O$. — Aus der Mischung gleicher Mol. der Komponenten kristallisiert anfangs nur das Sr-Salz, später das Doppelsalz. Feine, seidenglänzende, vielfach verfilzte Nadeln, ll. in Wasser. FOCK u. KLÜSS (*Ber.* **24**, (1891) 3017).

			FOCK u. KLÜSS.
K_2O	94	19.60	18.68
SrO	103.5	21.59	23.20
$2S_2O_2$	192	40.04	40.57
$5H_2O$	90	18.77	
$K_2S_2O_3,SrS_2O_3,5H_2O$	479.5	100.00	

C. *Kaliumstrontiumnitrit.* — Analog der Ba-Doppelverb. (S. 116) LANG.

D. *Kaliumstrontiumimidosulfat.* — BERGLUNDS Analysen entsprechen einer Formel $K_8Sr_{12}H(NS_2O_6)_{11},13H_2O$. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 1625).

E. *Hydroxylamindisulfosaures Kalium-Strontium.* $8(KSrNS_2O_7,2H_2O),(HO.Sr)_3NS_2O_7$. — Man vermischt eine w. Lsg. von $Sr(OH)_2$ mit einer Lsg. von $K_5H(NS_2O_7)_2$; die Mischung bleibt einige Zeit klar, erfüllt sich dann aber plötzlich mit feinen, seideglänzenden Nädelchen, die auch nach dem Trocknen ihren Glanz bewahren. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 565).

	Berechnet.	DIVERS u. HAGA. Gefunden.
K	9.39	9.39
Sr	28.96	28.69
NO	8.12	8.16
S	17.33	17.41
H_2O	8.44	8.67

F. *Kaliumstrontiumorthophosphat.* $KSrPO_4$. — 1. Man erhitzt eine innige Mischung von $Sr_2P_2O_7$ mit 25 T. K_2SO_4. Bei 800 bis 1000° bildet sich neben $KSrPO_4$ in sehr erheblicher Menge $SrSO_4$, bei 1400 bis 1500° jedoch verschwindet letzteres fast vollständig. Nach dem Waschen mit h. W. erhält man ein kristallinisches Pulver. GRANDEAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 206). — 2. Man glüht ein Gemenge von $Sr_2P_2O_7$ mit der äquimolekularen Menge K_2CO_3 und wäscht mit W. aus. Mikrokristallinisches Pulver. H. ROSE (*Pogg.* **77**, 293; *J. B.* **1849**, 232). — 3. Man löst SrO in geschmolzenem K_3PO_4 und läßt sehr langsam abkühlen. Der beim Ausziehen mit W. hinterbleibende Rückstand ähnelt der entsprechenden Ba-Verb. (vgl. S. 119). Löslich in verd. Säuren. OUVRARD (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1599; *Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 302).

	Berechnet von GRANDEAU.	OUVRARD.		GRANDEAU.		ROSE.
K_2O	21.28	21.12	21.05	21.11	21.07	17.62
SrO	46.60	46.24	46.10	46.72	46.31	49.33
P_2O_5	32.12	32.06	32.29	31.90	32.09	34.01
$KSrPO_4$	100.00	99.42	99.44	99.73	99.47	100.96

Die Substanz von ROSE hatte beim Auswaschen K_2O verloren.

G. *Kaliumstrontiumpyrophosphat.* $K_2SrP_2O_7$. — Man löst SrO oder $Sr_3(PO_4)_2$ in geschmolzenem KPO_3 oder $K_4P_2O_7$ und läßt sehr langsam erkalten; Zugabe von KCl in mäßigen Grenzen befördert die Kristallisation, bei Anwesenheit größerer Mengen von KCl bilden sich Chlorophosphate. Nach dem Ausziehen mit W. hinterbleiben durchsichtige, hexagonale Tafeln, die sich vom regulären Oktaeder ableiten. D.[20] 2.9. Löslich in verd. Säuren. OUVRARD.

		OUVRARD.	
K_2O	27.64	27.27	27.04
SrO	30.59	30.32	30.92
P_2O_5	41.77	41.51	41.61
$K_2SrP_2O_7$	100.00	99.10	99.60

H. *Kaliumstrontiumdimetaphosphat.* $K_2Sr(P_2O_6)_2,4H_2O$. — Der analogen K-Ba-Verb. vollkommen entsprechend (vgl. S. 119). GLATZEL (*Dissertat. Würzburg* 1880).

J. *Kaliumstrontiumhexametaphosphat.* $K_2Sr_2P_6O_{18}$. — Man digeriert das durch Schmelzen von KH_2PO_4 erhaltene Prod. zwei Monate lang mit $SrCl_2$-Lsg., welche häufig zu erneuern ist. Das lufttrockene Prod. enthielt 4.63% H_2O; ber. für $^4/_3$ H_2O 4.60%. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 435).

		TAMMANN.
K	10.76	10.56
Sr	24.16	24.17
PO_3	65.18	64.98
$K_2Sr_2P_6O_{18}$	100.00	99.72

K. *Kaliumstrontiumtartrat.* $K_2Sr(H_4C_4O_6)_2,2H_2O$. — Ganz analog der entsprechenden K-Ba-Verbindung. THÉNARD (*Ann. Chim.* **38**, 30); DULK (*Schw.* **64**, (1832) 180, 193).

Lufttrocken.	Berechnet von GMELIN.	DULK.
K_2O	18.94	18.53
SrO	20.86	20.42
$2H_4C_4O_5$	52.97	
$2H_2O$	7.23	6.76
$K_2Sr(H_4C_4O_6)_2,2H_2O$	100.00	

Strontium und Natrium.

A. *Natriumstrontiumimidosulfat.* $NaSrN(SO_3)_2,3H_2O$. — Man mischt Lsgg. von 2 Mol. $Na_3N(SO_3)_2$ und 3 Mol. $Sr(OH)_2$; der anfangs entstehende

Nd. löst sich beim Schütteln wieder auf, später kristallisieren dünne Prismen. Wl. in W., analog der entsprechenden Ca-Verb. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 1625).

	Berechnet.	DIVERS u. HAGA. Gefunden.	
Na	6.81		6.69
Sr	25.84	25.96	25.97
S	18.93	18.89	

B. *Hydroxylamindisulfosaures Natrium-Strontium.* — Vermischt man Lsgg. von $Na_3NS_2O_7$ und $SrCl_2$, oder von $Na_2HNS_2O_7$ und $Sr(OH)_2$, so kristallisieren nach einigen Stunden seidenglänzende, halbkugelförmig gruppierte Nadeln. DIVERS u HAGA (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 565).

C. *Natriumstrontiumorthophosphat.* $NaSrPO_4$. a) *Wasserfrei.* — 1. Man löst SrO, $Sr_3(PO_4)_2$ oder $SrSO_4$ in geschmolzenem $Na_4P_2O_7$ oder Na_3PO_4, oder auch in $NaPO_3$, in welchem Falle man aber noch 50 % NaCl zugeben muß. Man läßt sehr langsam abkühlen und zieht mit W. aus. — Durchsichtige, sechsästige Rosetten, welche auf das polarisierte Licht einwirken. OUVRARD (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1599; *Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 302). — 2. Auch nach Methode 2) der Darst. von $KSrPO_4$ (S. 122). H. ROSE.

		OUVRARD.		ROSE.
Na_2O	15.12	15.09	14.87	10.16
SrO	50.25	50.18	50.03	53.44
P_2O_5	34.63	34.26	34.51	34.61
$NaSrPO_4$	100.00	99.53	99.41	98.21

ROSE's Subst. enthielt außerdem noch 1.72 % H_2O.

b) *Mit* 18 *Mol.* H_2O. — Vermischt man verd. Lsgg. von einem Aeq. Na_2HPO_4 und zwei Aeq. $SrCl_2$, so fällt zuerst ein gelatinöser Nd. aus, der sehr bald kristallinisch wird. Dieser geht nach kurzer Pause in andersartige Kristalle über, wobei 50.4 Kal. frei werden. Alsdann tropft man allmählich soviel NaOH hinzu, daß die Rk. gegen Phenolphtalein dauernd neutral bleibt, was nach Zufügung von einem Aeq. NaOH der Fall ist. Auch hierbei fällt ein anfangs gelatinöser, bald aber kristallinisch werdender Nd. aus. Der erste Teil der Rk. vollzieht sich nach: $2Na_2HPO_4 + 2SrCl_2 = NaSrPO_4 + 2NaCl + SrCl_2 + NaH_2PO_4$, der zweite nach: $2Na_3PO_4 + 2SrCl_2 = 2NaSrPO_4 + 4NaCl$. JOLY (*Compt. rend.* **104**, (1887) 905, 1702).

D. *Natriumstrontiumpyrophosphat.* — Wie die analoge Ba-Verb. vgl. S. 123. — Amorpher Nd., etwas löslich in W., unl. in $Na_4P_2O_7$.—Enthielt im Mittel 2.97 % Na_2O, 45.13 % SrO, 36.37 % P_2O_5, 15.78 % H_2O, also auf 1 Mol. Na_2O 9 Mol. SrO. BAER (*Pogg.* **75**, (1848) 166).

E. *Natriumstrontiumdimetaphosphat.* $Na_2Sr(P_2O_6)_2,4H_2O$. — Der analogen Na-Ba-Verb. (vgl. S. 123) vollkommen entsprechend. GLATZEL.

F. *Natriumstrontiumtrimetaphosphat.* $NaSrP_3O_9,3H_2O$. — Bereits von FLEITMANN u. HENNEBERG erhalten. — Man vermischt die konz. Lsgg. von drei T. krist. $Na_3P_3O_9$ und einem T. $SrCl_2$ und läßt freiwillig bei höchstens 25° verdunsten. — Dünne, schiefe Säulen, welche nach dem Erhitzen auf dunkle Rotglut, wobei sie nicht schmelzen, in HCl fast unl. sind. Bei heller Rotglut schmilzt die Verb. zu einem klaren Glase, welches in HCl ll. ist. LINDBOM (*Lunds Univers. Årsskrift* **1874**, Nr. X, 23).

	Berechnet von KRAUT.	LINDBOM (Mittel).
Na_2O	7.72	8.07
2SrO	25.78	25.69
$3P_2O_5$	53.05	53.06
$6H_2O$	13.45	13.23
$NaSrP_3O_9,3H_2O$	100.00	100.05

G. *Natriumstrontiumkarbonat.* $Na_2Sr(CO_3)_2$. — Analog $K_2Ba(CO_3)_2$ (S. 120). Erstarrungspunkt 750°. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **118**, (1894) 416).

H. *Natriumstrontiumtartrat.* $Na_2Sr(H_4C_4O_6)_2$. — Neutralisiert man eine Lsg. von $NaH_5C_4O_6$ mit einer solchen von $Sr(OH)_2$, so hinterbleibt nach dem Eindampfen eine gummiartige M., welche beim Erhitzen im Vakuum schmilzt und unter starkem Aufblähen 8.05 % (2 Mol.) H_2O verliert. Dieselbe löst sich in 1.4 T. W. von 15° und in jeder beliebigen Menge h. Wasser. DULK (*Schw.* 64, (1828) 180, 193). — Enthielt 14.66 % Na_2O, 22.74 % SrO; ber. für $Na_2Sr(H_4C_4O_6)_2$ 14.50 % Na_2O, 24.16 % SrO.

Strontium und Baryum.

A. *Baryumstrontiumsulfat.* — Findet sich in der Natur als Barytocölestin. DANA (*Syst.* 6. Aufl., S. 860).

B. *Natriumbaryumstrontiumkarbonat.* $2Na_2CO_3,BaCO_3,SrCO_3$. — Analog $K_2Ba(CO_3)_2$ (S. 120). LE CHATELIER.

Fritz Ephraim.

CALCIUM.

Uebersicht: A. Geschichte, S. 188. — B. Vorkommen, S. 188. — C. Verarbeitung der Rohmaterialien, S. 189. — D. Darst. des Metalls, S. 190. — E. Physikal. Eigenschaften, S. 192. — F. Chemisches Verhalten, S. 193. — G. Atomgewicht, S. 196. — H. Allgemeine Eigenschaften der Verbb. des Calciums. a) Wertigkeit und Verbindungsformen, S. 196. — b) Spektrum und Flammenfärbung, S. 196. — c) Physikal. Eigenschaften der Verbb., S. 197. — d) Chemisches Verhalten der Verbb., S. 197. — e) Verwendung, S. 198. — J. Analytisches, S. 198.

A. Geschichte. — Der „Kalk" ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Plinius; Dioskorides; Theophrast. — Boyle beobachtete gegen Ende des 17. Jahrhunderts die Fällbarkeit des Ca durch H_2SO_4; Cavendish (nach Volhard (*J. prakt. Chem.* [2] **2**, (1870), 22)) untersuchte das Verhalten von $CaCO_3$ in CO_2-haltigem W., nachdem bereits Black (1756) den Unterschied zwischen CaO und $Ca(OH)_2$ erwiesen hatte. Das metallische Ca wurde zuerst von Davy (1808) gewonnen.

B. Vorkommen. a) *Im Weltall usw.* — Clarke (*Chem. N.* **61**, 31; *J. B.* **1890**, 416) berechnet den Gesamtgehalt der zehn Meilen dicken Erdrinde an Ca zu 3.51 %; der feste Teil derselben enthält 3.77 %, der Ozean 0.05 %. — Ueber Vorkommen auf der Sonne: Cornu (*Compt. rend.* **86**, 101, 983; *J. B.* **1878**, 185). Ueber Vorkommen in verschiedenen Sternen vgl. u. a. Julius (*Arch. néerland.* [2] **10**, 106); *C.-B.* **1905**, II, 1522); Berberich (*Naturw. Rdsch.* **18**, 401; *J. B.* **1903**, 94). — Ueber die Verteilung in der Natur im Vergleich zum Mg: Ljubavin (*J. russ. phys. Ges.* [1] **1892**, 389; *Ber.* **26**, (1893) 85 (Ref.)).

b) *Mineralvorkommen.* — 1. *Haloidsalze*: Chlorocalcit, $CaCl_2$. — Fluorit, Flußspat, $CaFl_2$. — Tachydrit, $CaCl_2,2MgCl_2,12H_2O$. — Prosopit, $2Al(Fl,OH)_3,Ca(Fl,OH)_2$. — Pachnolith und Thomsenolith, $AlFl_3,NaCaFl_3,H_2O$. — Gearksutit, $Al(Fl,OH)_3,CaFl,H_2O$. — Yttrocerit, $(Y,Er,Ce)Fl_3,5CaFl,H_2O$. — Nocerit, $(Mg,Ca)_3OFl_4$.

2. *Nitrat*: Nitrocalcit, $Ca(NO_3)_2$, wahrscheinlich wasserhaltig.

3. *Karbonate*: Calcit, Kalkspat, Aragonit (Kreide, Marmor usw.), $CaCO_3$. — Dolomit, Bitterspat, $(Mg,Ca)CO_3$. — Braunspat (Ankerit), $(Ca,Mg,Fe,Mn)CO_3$. — Manganspat, $(Mn,Ca,Fe,Mg)CO_3$. — Alstonit, Barytocalcit, $(Ca,Ba)CO_3$. — Calciostrontianit, $(Ca,Sr)CO_3$. — Tarnowitzit, $(Ca,Pb)CO_3$. — Gaylüssit, Natrocalcit, $Na_2CO_3,CaCO_3,5H_2O$ (daselbst vgl. verwandte Mineralien). — Uranothallit, $Ca_2Ur(CO_3)_4,10H_2O$.

4. *Sulfate, Wolframate*: Anhydrit, $CaSO_4$. — Gips, $CaSO_4,2H_2O$. — Glauberit, $Na_2SO_4,CaSO_4$. — Scheelit, $CaWO_4$. — Cuproscheelit, $(Ca,Cu)WO_4$. — Uranopilit, $CaS_2U_8O_{31}$. — Syngenit, Kaluszit, $K_2Ca(SO_4)_2,H_2O$. — Wattevillit, $(Na,K)_2,(Ca,Mg)(SO_4)_2,2H_2O$. — Polyhalit, $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4,2H_2O$. — Krugit, $K_2Ca_4Mg(SO_4)_6,2H_2O$. — Ettringit, $Al_2Ca_6(OH)_{12}(SO_4)_3,24H_2O$.

5. *Titanat*: Perowskit, $CaTiO_3$.

6. *Borate*: Boracit, Bechilith, $CaB_2O_7,4H_2O$. — Boronatrocalcit, Ulexit, $NaCaB_5O_9,6H_2O$. — Pandermit, $Ca_2B_6O_{11},3H_2O$. — Colemanit, $Ca_2B_6O_{11},5H_2O$. — Franklandit, $Na_2CaB_6O_{11},7H_2O$. — Hydroboracit, $MgCaB_6O_{11},6H_2O$.

7. *Phosphate, Arsenate, Antimonate, Niobate, Tantalate, Vanadate*: Monetit, $CaHPO_4$. — Osteolith, Phosphorit, Staffelit sind Calciumphosphate; hierher gehören auch noch andere Mineralien und die Koprolithe. — Berzeliit, $(Ca,Mg,Mn,Na_2)_3(AsO_4)_2$. — Karyinit, $(Mn,Ca,Pb,Mg)_3(AsO_4)_2$. — Atopit, $(Ca,Na_2,Fe,Mn)_2Sb_2O_7$. — Mikrolith, $Ca_2Ta_2O_7$. — Koppit, $Ca_3(CaFl)(Na,K)_4(CeO)(Nb_2O_7)_3$. — Apatit, $Ca_5(PO_4)_3(Cl,Fl)$. — Polysphärit $(Ca,Pb)_5(PO_4)_3Cl$. — Herderit, $Ca(Be(OH,Fl))PO_4$. — Volborthit, $(Cu,Ca)(CuOH)VO_4$. — Cirrolit, $Al_2Ca_3(OH)_3$-

$(PO_4)_3$. — Tavistockit, $Al_2Ca_3(OH)_6(PO_4)_2$. — Arseniosiderit, $Fe_4Ca_3(OH)_9(AsO_4)_3$. — Arseniopleit, $(Mn,Fe)_2(Mn,Ca,Pb.Mg)_3(MnOH)_6(AsO_4)_6$. — Kollophan, $Ca_3(PO_4)_2,H_2O$. — Ornithit, $Ca_3(PO_4)_2,2H_2O$. — Fillowit, $(Mn,Fe,Na_2,Ca)_3(PO_4)_2,{}^3/_4H_2O$. — Fairfieldit, $(Ca,Mn,Fe)_3(PO_4)_2,8H_2O$. — Roselith, $(Ca,Co,Mg)_3(AsO_4)_2,2H_2O$. — Brandtit, $MnCa_2(AsO_4)_2,2H_2O$. — Messelit, $(Ca.Fe,Mg)_3(PO_4)_2,2.5H_2O$. — Pikropharmakolith, $(Ca,Mg)_3(AsO_4)_2,6H_2O$. — Haidingerit, $CaHAsO_4,0.5H_2O$. — Pharmakolith, $CaHAsO_4,2H_2O$. — Brushit, $CaHPO_4,2H_2O$. — Wapplerit, $(Ca,Mg)HAsO_4,3.5H_2O$. — Martinit, $Ca_5H_2(PO_4)_4,0.5H_2O$. — Isoklas, $Ca(CaOH)PO_4,2H_2O$. — Konichalcit, $(Cu,Ca)(CuOH)(As.P,V,)O_4,0.25H_2O$. — Calcioferrit. $(Fe,Al)_3(OH)_3(Ca,Mg)_3(PO_4)_4,8H_2O$. — Mazapilit, $Fe_4(OH)_6Ca_3(AsO_4)_4,3H_2O$. — Boryckit, $Fe_4(OH)_6Ca(PO_4)_2,3H_2O$. — Goyazit, $Al_{10}Ca_3P_2O_{23},9H_2O$. — Kalkuranit, Autunit, $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2,8H_2O$. — Uranospinit, $Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2,8H_2O$. — Dahllit, $Ca_7(PO_4)_4CO_3,0.5H_2O$. — Svanbergit, $Na_3(CaOH)(AlO)_6$-$(PO_4)_2(SO_4)_2,3H_2O$. — Romeit, $CaSb_2O_4$.

8. *Silikate*: Die sehr zahlreichen Ca-Silikate vgl. beim Si, Bd. III, 1.

9. *Organisches Mineral*: Whewellit, CaC_2O_4,H_2O.

Außerdem akzessorisch in sehr zahlreichen Mineralien. Obige Zusammenstellung teilweise nach Groth, Tabellar. Uebersicht der Mineralien.

c) *In Wässern.* — In der Bodenflüssigkeit, dem W. der Quellen, Bäche und Flüsse bilden $CaSO_4$ und Karbonate des Ca in der Regel den hauptsächlichsten Mineralbestandteil; dagegen tritt im Meerwasser, welches $CaSO_4$, $CaFl_2$, sowie Phosphate und Karbonate des Ca enthält, (auch in den Salzquellen) die Menge des Ca gegen diejenige des Na und Mg zurück; sie beträgt auf 100 T. Cl 2.87 bis 3.59 T. Forchhammer (*Om Söwandets Bestand. Kopenhagen* **1859**, 13).

d) *Im Tier- und Pflanzenreich.* — Ca fehlt niemals unter den Mineralbestandteilen der tierischen und pflanzlichen Organe und findet sich auch in allen vegetabilischen und animalischen wss. Flüssigkeiten. In den Pflanzen ist es nicht durch Ba oder Sr vertretbar und häuft sich in den blattartigen Organen viel stärker an, als in den Wurzeln, Knollen und in den Getreidekörnern. Vgl. z. B. Knop (*Kreislauf des Stoffs* **1**, 241; *A. Meyer's Agrikulturchemie* **1**, 260) u. a. m. — In den Knochen, Zähnen und im Zahnschmelz findet es sich hauptsächlich als Phosphat neben kleineren Mengen Karbonat und Fluorid. Die Eierschalen und die Gehäuse der Conchilien bestehen aus $CaCO_3$.

C. Verarbeitung der Rohmaterialien. — 1. *Gips* wird auf $Ca(OH)_2$ verarbeitet nach dem Verfahren von Konther, vgl. S. 3, wie Schwerspat; auch nach demjenigen von Schulze (*D. R.-P.* 177613 (1904)), vgl. bei Ba, S. 4, vgl. ferner bei CaS; *Calciumhaltige Galmeierze* verarbeitet man auf CaS nach Taquet (*D. R.-P.* 137004 (1901)), S. 6. — 2. *Verarbeitung von Phosphaten*: Natürliches Phosphat wird mit HCl behandelt und mit $Mg(OH)_2$ versetzt, wobei wasserhaltiges $CaHPO_4$ ausfällt; das Mg kann zurückgewonnen und wieder in den Betrieb eingeführt werden. Daudenaart (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, 118; *J. B.* **1889**, 2658). — $Ca_3(PO_4)_2$ wird durch Behandeln mit W. und SO_2 in ein Gemisch von $CaH_4(PO_4)_2$ und $Ca(HSO_3)_2$ verwandelt; kocht man nunmehr unter Zusatz von $CaH_4(PO_4)_2$, so wird das $CaSO_3$ unter B. von entweichendem SO_2 und ausfallendem $CaHPO_4$ zerlegt. Man kann so $Ca_3(PO_4)_2$ völlig in $CaHPO_4$ verwandeln. Bergmann (*D. R.-P.* 170631 (1902); *C.-B.* **1906**, II, 575). — Man versetzt mineralisches Phosphat mit H_2SO_4 und erhält so eine unreine Lsg. von H_3PO_4(A) und Gips. Aus der Lsg. (A.) fällt man nun durch vorsichtigen Zusatz von $Ca(OH)_2$ und $CaCO_3$ das Fe; sie enthält alsdann $Ca(H_2PO_4)_2$. Nunmehr mischt man den Nd. mit einer neuen Menge der Lsg. (A), wobei man unreinen Gips und eine Fl. erhält, welche mit $Ca(OH)_2$ bis zum Entstehen eines Nd. versetzt und dann durch Zusatz von Na_2SO_4 gefällt wird; aus deren Filtrat fällt man Fe mit Na_2CO_3, filtriert abermals, und erhält so eine Lsg., welche auf Zusatz von $Ca(OH)_2$ einen Nd. von Calciumphosphat und eine Lsg. von NaOH liefert. Dieser Nd. ergibt, mit der zuerst erhaltenen Lsg. von $Ca(H_2PO_4)_2$ gemengt, reines $CaHPO_4$. Dymont (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, 284; *J. B.* **1889**, 2659). — Apatit oder ein anderes Mineralphosphat wird in ein reines und ll. $Ca_3(PO_4)_2$ verwandelt, wenn man es als Anode bei der Elektrolyse einer wss. Lsg. von Alkalichlorat oder Perchlorat, am besten von 10 bis 30%igem $NaClO_3$ oder $NaClO_4$ benutzt, entweder mit oder ohne Diaphragma. Es geht hierbei zu-

nächst nach: $Ca_3(PO_4)_2 + 4HClO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2Ca(ClO_4)_2$ in Lsg., scheidet sich aber an der Kathode nach: $CaH_4(PO_4)_2 + 2Ca(ClO_4)_2 + 4NaOH = Ca_3(PO_4)_2 + 4NaClO_4 + 4H_2O$ wieder ab, und zwar in reiner und leicht angreifbarer, flockiger Form. PALMAER (*D. R.-P.* 146060 (1900); *C.-B.* **1904**, I, 232). Ueber die Ausführung dieses Verfahrens; PALMAER (*D. R.-P.* 157150 (1902); *C.-B.* **1905**, I, 909). — 3. 20 T. MgO werden mit 48 T. $MgCl_2$ so lange digeriert, bis sich Magnesiumoxychlorid gebildet hat, hierzu wird $CaCl_2$-Lauge gefügt und CO_2 eingeleitet. Das intermediär entstehende Magnesiumhydrokarbonat setzt sich mit dem $CaCl_2$ unter B. von reinem $CaCO_3$ um. BORSCHE u. BRÜNJES (*D. R.-P.* 46727 (1888); *Ber.* 22, (1889) 362 (Ref.)). — 4. Natriumsulfitlaugen von der technischen Bereitung der Phenole werden mit $Ca(OH)_2$ neutralisiert und mit $CaCl_2$, besser mit $CaSO_4$ umgesetzt; in letzterem Falle wird außer $CaSO_3$ auch Glaubersalz gewonnen. CHEM. FABRIK GRÜNAU (*D. R.-P.* 48269 (1888); *Ber.* 22, (1889) 715 (Ref.)). — 5. Unreines $CaCO_3$ wird mit NH_4Cl unter Druck erwärmt; es entsteht eine Lsg. von $CaCl_2$, während Ammoniumkarbonat entweicht. Dieses wird später zur Fällung der filtrierten Lsg. verwandt. BRACONIER (*D. R.-P.* 70511 (1892); *Ber.* **1893**, 974 (Ref.)).

D. Darstellung des Metalls. a) *Elektrolytisch.* — Zuerst von H. DAVY (*Gilb.* 32, (1808) 369) durch Elektrolyse von Ca-Verbb. bei Ggw. von Hg und Erhitzen des Amalgams erhalten (vgl. beim Ba, S. 7), doch ist die Vertreibung des Hg aus dem Amalgam sehr schwierig. Vgl. auch GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* 1, 50); BERZELIUS u. PONTIN (*Gilb.* 36, (1810) 255). Verfährt man wie zur Darst. des Ba nach BUNSEN, vgl. S. 7, so erhält man nur geringe Mengen von Ca, da die bald eintretende B. von CaO den elektrischen Strom unterbricht. Auch in geschmolzenem $CaCl_2$ bei Weißglut erzielte BUNSEN (*Pogg.* 91, 619; *Ann.* 92, 248; *J. B.* **1854**, 319) nur sehr mangelhafte Resultate. Mit Hilfe einiger Kunstgriffe findet jedoch diese Methode der Darst. des Ca technische Anwendung. — In einen Graphittiegel wird eine Thonzelle von 3 bis 4 cm Durchmesser so eingefügt, daß sie den Boden nicht berührt, Tiegel und Zelle werden mit $CaCl_2$ gefüllt und ersterer mit dem positiven, letztere mit dem negativen Pol, Eisendrähten von 1 bis 2 mm Dicke, verbunden. Die Luft wird durch eine deckelartige Thonscheibe ausgeschlossen. Nun elektrolysiert man 1 bis $1^1/_2$ Stunden lang mittels 70 bis 110 Volt und 10 bis 18 Amp. und entfernt das $CaCl_2$ durch absol. Alkohol. v. LENGYEL (*Math. naturw. Ber. Ungarn* 14, 180; *C.-B.* **1898**, II, 262). ARNDT gewinnt ein Metall von 99 % Ca und 0.1 % Si, welches frei von Fe und Al ist, durch Elektrolyse von im Lichtbogen eingeschmolzenem Calciumchlorid in einem mit Chamotte bekleideten, eisernen Tiegel, auf dessen Boden sich etwas $CaFl_2$ befindet. Er benutzt eine Kohlenanode, eine Eisenkathode und einen Strom von 20 bis 25 Ampère (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 861; *C.-B.* **1903**, I, 8). RUFF u. PLATO (*D. R.-P.* 153731, (1902); *C.-B.* **1904**, II, 802) elektrolysieren ein Gemisch von $CaCl_2$ und $CaFl_2$. — Man erhält das Metall in Stangenform, wenn die Kathode den Schmelzfluß nur an der Oberfläche berührt und später heraufgezogen wird. RATENAU (*Z. Elektrochem.* 10, 508; *C.-B.* **1904**, 759). Auch MUTHMANN, (*ebendaselbst*), elektrolysiert eine Schmelze von $^2/_3$ $CaCl_2$ und $^1/_3$ $CaFl_2$ mit 80 Amp. und 15 bis 20 Volt unter Anwendung eines anfangs die Oberfläche berührenden, später hinaufzuschraubenden Eisenstiftes. Gleichen Inhalt hat auch das (*D. R.-P.* 155433, (1903); *C.-B.* **1904**, II, 1180) der ELEKTROCHEM. WERKE BITTERFELD. — Für die Darst. im Laboratorium elektrolysiert man eine Schmelze von 100 T. $CaCl_2$ und 17 T. $CaFl_2$ in einem nicht zu kleinen, mit Gas zu erhitzenden, gußeisernen Tiegel unter Verwendung einer Kohlen- oder Graphitanode und einer Kathode, welche aus einem acht mm dicken, vertikal verschraubbaren Eisenstab besteht. Die Temp. muß zwischen 660° und 800° liegen; Stromstärke 40 Amp., 38 Volt, kathodische Stromdichte 100 Amp./qcm. Auffallend ist der geringe Chlorgeruch, dadurch erklärlich, daß sich das Cl mit der Anode zu C_2Cl_6 und C_6H_6 verbindet, wie bereits BOLTON (*Z. Elektrochem.* 9, 209; *C.-B.* **1903**, I, 870) feststellte. Demgemäß wird die Anode stark angegriffen. Die Stromausbeute beträgt 82 %; das Ca kann durch Emporschrauben der Kathode in Stangen von beliebiger Länge erhalten werden; es enthält häufig Spuren von Eisen. RUFF u. PLATO (*Ber.* 35, (1902) 3617); WÖHLER (*Z. Elektrochem.* 11, 612; *C.-B.* **1905**, II, 1012). Beschreibung eines sehr ähnlichen Verfahrens bei GOODWIN (*Proc. Am. Phil. Soc.* 43, 381; *J. Am. Chem. Soc.* 27, 1403; *C.-B.* **1905**, II, 1154). TUCKER u. WHITNEY (*J. Am. Chem. Soc.* 28, 84; *C.-B.* **1906**, I, 901) er-

zielen Regulierung der Temp. der Kathode auf 720° durch Wasserkühlung, welche eine Kupferkathode von innen bespült; sie empfehlen Stromstärken von 125 bis 150 Amp. und elektrolysieren in einem als Anode dienenden Tiegel aus Achesongraphit. Vorteilhaft elektrolysiert man eine Schmelze von $CaCl_2$ mit kleiner Kathode und großer Anode, indem man die in festem $CaCl_2$ eingebetteten Elektroden mit dünnen Kohlestäbchen verbindet, welche durch Widerstandserhitzung das $CaCl_2$ zum Schmelzen zu bringen und dann zu entfernen sind. Ist die Temp. höher als diejenige des Schmp. des $CaCl_2$, aber niedriger als diejenige des Schmp. des metallischen Ca, so scheidet sich letzteres schwammförmig ab. Es wird mit einer vorgewärmten Zange zusammengeschweißt und enthält dann noch 10 % $CaCl_2$, von welchen es durch Umschmelzen in einer sauerstofffreien Atmosphäre getrennt wird. BORCHERS u. STOCKEM (*Z. Elektrochem.* 8, 757; *C.-B.* **1902**, II, 1090; *D. R.-P.* 144607 (1902); *C.-B.* **1903**, II, 751). BORCHERS u. STOCKEM (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 938; *C.-B.* **1903**, I, 276) wahren sich gegenüber RUFF u. PLATO und ARNDT die Priorität des Verfahrens, welches jedoch nach RUFF u. PLATO (*Ber.* **36**, (1903) 491) nichts wesentlich Neues bieten soll. — Ueber einen elektrischen Ofen zur Gewinnung von Ca aus $CaCl_2$ vgl. GOODWIN (*J. Am. Chem. Soc.* 25, 873; *C.-B.* **1903**, II, 865).

Durch Elektrolyse von CaJ_2 ungefähr bei der Schmelztemperatur desselben, unter Anwendung von Nickelkathoden und zylindrischer Graphitanoden. Die sich entwickelnden Joddämpfe schützen das Ca vor der Einw. der Luft; Ausbeute gering. MOISSAN. — Nach dem Verfahren von FELDMANN (*D. R.-P.* 50370 (1888)), zur Darst. von Ba (vgl. S. 7). Ueber Darst. einer Legierung von 97 T. Ca und 3 T. Al vgl. bei Aluminium und Calcium. — Durch Elektrolyse von geschmolzenem $CaCl_2$ mit mehreren Anoden, von denen eine aus Kohle, die anderen aus Schwermetallen oder aus Gemischen von Schwermetalloxyden mit Kohle bestehen, erhält man Calciumlegierungen. HULIN (*D. R.-P.* 79435 (1894); *J. B.* 1895, 717). — Die Darst. im elektrischen Ofen aus CaO und C stößt auf Schwierigkeiten, da die entstehenden Calciumdämpfe sowohl CO_2 als auch CO als auch N und H angreifen. MOISSAN. — Betrachtungen über die elektrolytischen Darst.-Methoden des Ca: BÜRGEL (*Elektrochem. Z.* **13**, 209; *C.-B.* **1907**, II, 17).

b) *Auf rein chemischem Wege.* — 1. Man erhitzt ein Gemenge von 1 T. Na mit 7 T. geschmolzenem CaJ_2 in einem eisernen, gut verschlossenen Tiegel zuerst eine halbe Stunde lang auf dunkle Rotglut, dann $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf Hellrotglut, jedoch nicht stärker, da sonst die Rk. wieder rückwärts verlaufen würde. Durch Aufstoßen und Drehen des Tiegels sucht man das Metall zur Vereinigung zu bringen, und erhält es hierbei entweder als auf der Oberfläche schwimmenden Regulus, oder in Form kleiner Kugeln in der Schlacke verteilt, von der es sich auch im ersteren Falle nur schwierig trennen läßt. LIÈS-BODART u. JOBIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **54**, 364; *J. B.* **1858**, 125). Die Angabe von DUMAS (*Compt. rend.* **47**, 575; *J. B.* **1858**, 126), daß diese Rk. nur unter erhöhtem Drucke vor sich geht, ist nicht bestätigt. — Man erhitzt 600 g wasserfreies, grob zerkleinertes CaJ_2 mit 240 g Na in nußgroßen Stücken in einem mit Holzkohle geheizten Ofen im bedeckten Tiegel auf nicht zu dunkle Rotglut und läßt nach Verlauf einer Stunde erkalten. Das Ca löst sich in der Hitze in geschmolzenem Na, kristallisiert aber beim Erkalten aus. Den metallischen Teil der erkalteten Schmelze wirft man nun in kleinen Anteilen in völlig entwässerten und mit H gesättigten A., von dem sich 400 bis 500 ccm in einem mit Eis gekühlten Literkolben befinden. Man vermeide hierbei zu starke Erwärmung, sowie besonders sorgfältig den Zutritt von Luft oder Feuchtigkeit. MOISSAN (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1753; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 817; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 294). SONSTADT (*Chem. N.* 9, 140; *J. B.* **1864**, 190) verwendet eine geschmolzene und wieder erstarrte Mischung von 1 Mol. $CaCl_2$ und 2 Mol. KJ und etwas weniger als 2 At. Natrium. $CaCl_2$ allein läßt sich nach LIÈS-BODART u. JOBIN auch bei sehr hoher Temp. nicht durch Na reduzieren, wohl dagegen, ebenso wie bei CaO, durch

Ueberleiten von Kaliumdampf. DAVY. — 2. Mg reduziert CaO beim Erhitzen vollkommen; die Rk. verläuft ruhig und fast unmerklich, sie ist nur von einer Graufärbung, nicht aber von Glüherscheinung begleitet. WINKLER (*Ber.* **23**, (1890) 122). Man erhitzt Mg mit überschüssigem CaO in einem evakuierten Eisen- oder Nickelrohr bis zur B. von Ca, fügt dann metallisches Na hinzu, erhitzt abermals im Vakuum auf Rotglut und zersetzt dann die so erhaltene Mischung von Na und Ca mittels absol. A. wie oben beschrieben. MOISSAN. — 3. Man erhitzt möglichst große Stücke der nach Bd. IV, 1, S. 86 dargestellten Legierung von Ca mit Zn in einem Tiegel aus Gaskohle bis zur Verflüchtigung des Zn und bis sich das Ca zu einem Regulus vereinigt hat. Enthielt das angewandte Zink Pb, so bleibt dieses in dem Regulus, aus welchem sich dann auch nicht sämtliches Zn austreiben läßt. CARON (*Compt. rend.* **50**, 547; *Ann.* **115**, 355; *J. B.* **1860**, 119). — 4. Nach dem Verfahren von MALOVICH (*D. R.-P.* 159632 (1902) und 161428 (1903)) wie Ba, (vgl. S. 9). — 5. Durch längeres Erhitzen von CaN_6 auf 120° bis 130°. CURTIUS u. RISSOM (*J. prakt. Chem.* [2] **58**, (1898) 285).

Unreines Ca läßt sich durch Sublimation im sog. heiß-kalten Rohr reinigen. MOISSAN.

E. Physikalische Eigenschaften. — Die Farbe des Ca ist weiß, doch beschreiben alle älteren Autoren dasselbe als gelblich. Nach MATTHIESSEN zeigt es die Farbe des Glockengutes; nach LIÈS-BODART u. JOBIN ist es blaßgelb, stark glänzend; nach CARON auf frisch geritzten Stellen messinggelb; nach BUNSEN u. MATTHIESSEN (*Ann.* **94**, 107; *J. B.* **1855**, 324) ist der Strich auf dem Probierstein rein goldgelb; noch nach LENGYEL ist ein Metall mit 99.2 % Ca von der Farbe einer silberreichen Goldlegierung. Nach MOISSAN ist das Ca stets gelb, wenn es mit Ca_3N_2, nach RUFF u. PLATO, wenn es mit Calciumsilicid verunreinigt ist. FREY (*Ann.* **183**, (1876) 367) beschreibt zuerst das durch Elektrolyse von $CaCl_2$ gewonnene Metall ausdrücklich als weiß, von der Farbe des Al. Nach MOISSAN ist es glänzend weiß, fast silberweiß. — Weiße, hexagonale Tafeln oder verzerrte Rhomboeder; zuweilen dendritisch, zuweilen in Form sechsseitiger Sterne, ähnlich Schneekristallen; häufig auch sehr regelmäßige Rhomboeder. MOISSAN (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1753); *Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 817; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 302). Technisches Stangencalcium zeigt auf Bruchstellen kleine, eisblumenartige Verästelungen, welche an der Luft infolge leichterer Angreifbarkeit durch Feuchtigkeit dunkler werden. Gegen absol. A. und HCl sind sie dagegen widerstandsfähiger als die Hauptmasse. Im bedeckten Tiegel umgeschmolzenes Ca zeigt diese Erscheinungen, welche wahrscheinlich durch Verunreinigung mit NH_3, Si, C und Carbid hervorgerufen werden, nicht mehr. DOERMER (*Z. anorg. Chem.* **49**, 362; *C.-B.* **1906**, II, 207). — Ein Metall, welches unter Benutzung von aus gewöhnlichem Calcit gewonnenen $CaCl_2$ dargestellt war, und daher 4.16 % Mg und 1.03 % Fe enthielt, war sehr brüchig, weißlich grau und an den Bruchflächen stärker glänzend als Stahl. Geschnittene oder gefeilte Flächen zeigen einen dem Neusilber ähnlichen, gelblichen Ton. Es bleibt unter Petroleum metallglänzend. GOODWIN (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 873; *C.-B.* **1903**, II, 865).

Härter als Sn, weicher als Pb, LIÈS-BODART u. JOBIN; wird von Sr geritzt, ist aber härter als Li und Pb. BUNSEN u. MATTHIESSEN. Ritzt Pb, aber nicht $CaCO_3$. MOISSAN. Ist bei 300 bis 400° weich wie Pb, wird durch Abschrecken mit W. nicht gehärtet. Kann in h. Zustande, nicht in kaltem, gefeilt und poliert werden, ohne seinen Glanz zu verlieren. GOODWIN (*Proc. Am. Phil. Soc.* **43**, 381; *J. Am. Chem. Soc.* **27**, 1403; *C.-B.* **1905**, II, 1154). Härter als Na, Pb und Sn, fast so hart wie Al, weicher als Cd und Mg. GOODWIN. Läßt sich mit dem Messer schneiden und unter dem Hammer ausplatten. LIÈS-BODART u. JOBIN. FREY beschreibt das Metall als spröde, nicht ausziehbar. Läßt sich mit einem Messer schneiden, ist jedoch weniger geschmeidig als Na oder K, sogar etwas brüchig; Bruchflächen kristallinisch. MOISSAN. Härte 2.2 bis 2.5, weicher als Au und Bi, härter als Pb. RUFF u. PLATO. Läßt sich zu glänzenden Zylindern drehen, die an feuchter Luft schnell matt werden; läßt sich auch zu dünnen Blättchen walzen, die jedoch wenig elastisch sind und gleich brechen; Drähte von 0.5 mm Durchmesser konnten bequem erhalten werden. MOISSAN u. CHAVANNE (*Compt.

rend. **140**, (1905) 123). — Spannkraft pro qcm 612 kg; die Längendehnung beträgt für 1 cm 23 %, für 2 cm 15 %, für 3 cm 11 %, für 5 cm 6.6 %. GOODWIN. — Nach GOODWIN gibt das elektrolytisch gewonnene Ca beim Schlagen mit einem Hammer Funken unter explosionsartigen Erscheinungen; nach DOERMER (*Ber.* **39**, (1906) 211) wird die Funkenbildung durch Ggw. von Rost am Hammer begünstigt. Er führt die Explosivität auf einen Gehalt an H zurück, welcher bei der Schlaghitze frei wird, bei etwas niedrigerer Temp. aber wieder in Rk. tritt. OHMANN (*Ber.* **39**, (1906) 866) zeigte, daß derartige Explosionserscheinungen nicht nur dem Ca, sondern auch anderen Körpern (Na, K, Li, P) zukommen. Er führt dieselbe auf ein Verdampfen des Metalles durch die Schlaghitze und nachherige chemische Rk. zurück; in der Tat sind die Erscheinungen in einer Atmosphäre von reinem O besonders ausgeprägt. OHMANN.

D. nicht über 1.55, LIÈS-BODART u. JOBIN; 1.5778, BUNSEN u. MATTHIESSEN; 1.6 oder niedriger, CARON; $D.^{28.1}$ 1.5446, GOODWIN; $D.^{18}$ 1.5540, LENGYEL; D. von 99.44 %igem: 1.4153, MUTHMANN u. WEISS (*Ann.* **355**, 137; *C.-B.* **1907**. II, 1390); D. 1.548, MOISSAN u. CHAVANNE; 1.59, RUFF u. PLATO; 1.55, v. LENGYEL; D. des destillierten 1.52. ARNDT (*Ber.* **37**, (1904) 4733). — Schmilzt erst in der Glühhitze, BUNSEN u. MATTHIESSEN; das Ca der Werke Bitterfeld (vgl. unten) beginnt bei 790 bis 795° zu erweichen und schmilzt bei 810°. MOISSAN u. CHAVANNE. Schmp. 780°, RUFF u. PLATO (*Ber.* **35**, (1902) 3617); 800°. ARNDT. — Verdampft beim Glühen nicht, doch wird beim Verjagen des Zn (vgl. oben, Darst. 3) Ca mit übergerissen. CARON. Im Vakuum verdampft es schon etwas unterhalb des Schmp. ARNDT. Im heißkalten Rohr sublimierbar. MOISSAN.

Verbrennungswärme pro g-Aeq. 80.097 Kal. MUTHMANN u. WEISS Spez. Wärme zwischen —180 und +20°: 0.1574. NORDMEYER u. BERNOULLI (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* **5**, 175; *C.-B.* **1907**. II, 10). Spez. Wärme des Ca nach BERNINI (*Physikal. Z.* **8**, 150; *C.-B.* **1907**, I, 1307):

bei Temp.:	0 bis 20°	0 bis 78°	0 bis 100°	0 bis 157°
spez. Wärme:	0.145	0.147	0.149	0.152

Spez. Widerstand bei 0° 3.43, Mikroohm pro ccm. Temperaturkoeffizient: 0.00457. Relative Leitfähigkeit nach Länge und Fläche 45.1, nach Länge und Gewicht 100.0, bezogen auf ROBERTS-AUSTEN's Skala. Die Leitfähigkeit wird nur durch diejenige des Ag, Cu, Au und Al übertroffen. Die elektrische Leitfähigkeit des Ca beträgt bei 20° 15.6, wenn diejenige des Ag gleich 100 gesetzt wird. MOISSAN u. CHAVANNE (*Compt. rend.* **140**, (1905) 124). Gibt in CROOKES'schen Röhren eine orangegelbe Phosphorescenz, mitunter mit einer hellen Bande im Grün des Spektrums (vgl. CaO und $CaCO_3$). CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* **32**, 206; *Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, 555; *Chem. N.* **43**, 237; *Compt. rend.* **92**, 1281; *J. B.* **1881**, 132). — Ueber den Durchmesser des Moleküls: JÄGER (*Monatsh.* **8**, 498; *J. B.* **1887**, 64).

Das Ca der Werke Bitterfeld enthält 99.3 bis 99.6 % Ca und ist verunreinigt durch $CaCl_2$, Si, Al, sowie Spuren von Fe und Na. MOISSAN u. CHAVANNE (*Compt. rend.* **140**, (1905) 122). Es enthält 0.2 % Si, 0.3 % Al, und in Hohlräumen CaO und $CaCl_2$. ARNDT (*Ber.* **37**, (1904) 4733).

F. Chemisches Verhalten. a) *Gegen H, Halogene, O und N.* — H reagiert unter B. von CaH_2 (vgl. S. 201). — Fl greift bereits bei gewöhnlicher Temp. sehr heftig und unter lebhaftem Erglühen an. In der geschmolzenen M. von $CaFl_2$ finden sich zuweilen kubische Kristalle. — Cl greift erst bei 400° unter Erglühen und B. von geschmolzenem $CaCl_2$ an. — Flüssiges Br ist wirkungslos, in Bromdämpfen findet jedoch bei dunkler Rotglut Verbrennung statt. — J ist bei seinem Sdp. ohne besondere Wirkung, bei etwas höherer Temp. erfolgt glänzende (keine, LENGYEL) Verbrennungserscheinung. BUNSEN u. MATTHIESSEN, LENGYEL, besonders aber MOISSAN (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1753; **127**, (1898) 584; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 817, 897; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 303). — Ueberzieht sich an trockener Luft mit einer grauen

Rinde. CARON. Oxydiert sich schnell an der Luft, bei gewöhnlicher Temp. ohne Feuerentwicklung, beim Erhitzen unter Verbrennung. H. DAVY. Bei gelindem Erhitzen verbrennt es leicht unter sehr glänzendem Funkensprühen. MOISSAN; desgl. bei Rotglut, LIÈS BODART u. JOBIN; LENGYEL. Vor dem Lötrohr überzieht es sich mit CaO und verbrennt daher schwierig; Feilspäne zeigen schöne, rote Funken, entwickeln aber keinen Rauch. CARON. Beim Erhitzen in O auf 300° tritt so lebhafte Verbrennung ein, daß ein Teil des entstehenden CaO verflüchtigt wird; hierbei entsteht kein Peroxyd. Beim Erhitzen in Luft auf dunkle Rotglut hinterbleibt eine schwammige, z. T. geschmolzene M. welche CaO und Ca_3N_2 enthält. MOISSAN. — N wird beim Erhitzen mit Ca absorbiert. MAQUENNE (*Compt. rend.* **121**, 1147; *J. B.* **1895**, 542); hierüber, sowie über Rk. mit fl. Stickstoff vgl. Ca_3N_2 (S. 210).

b) *Gegen andere Elemente.* — Auf sd. S verbrennt Ca mit großem Glanze und blendend weißem Lichte. BUNSEN u. MATTHIESSEN. In Schwefeldampf verbrennt es mit blendender Flamme. LENGYEL. Die Rk. beginnt unterhalb 400°. Se und Te reagieren bei dunkler Rotglut in gleicher Weise. — Mit P. sowie mit As entstehen die entsprechenden Verbb., mit Sb und Bi dagegen nur Legierungen von schwarzer Farbe; diese Vereinigungen vollziehen sich in der Hitze unter bedeutender Wärmeentwicklung. — Mit C entsteht unter erheblicher Wärmeentwicklung CaC_2 und zwar mit Ruß bei dunkler Rotglut, mit Graphit bei etwas höherer Temp. — Mit Si entsteht bei Rotglut ein Silicid. — Na löst bei hoher Temp. Ca auf und scheidet es beim Abkühlen wieder in kristallisierter Form aus; K besitzt diese Eigenschaft in geringerem Grade. Mg, Zn, Ni liefern sehr brüchige Legierungen, welche W. zersetzen; mit Sn entsteht wenig oberhalb seines Schmp. eine Legierung unter Wärme- und Lichtentwicklung, welche nur wenig Ca enthält und das W. langsam zersetzt. Beim Verreiben mit Hg entsteht ein Amalgam, das bei genügendem Gehalt an Ca kristallinisch ist. MOISSAN. Gleiche Mengen Ca und Na vereinigen sich beim Erhitzen, trennen sich aber beim Erkalten wieder unter B. von zwei Schichten. K liefert überhaupt keine homogene Metalllösung.; mit Pb und Sn läßt sich Ca nicht zusammenschmelzen. MUTHMANN u. WEISS (*Ann.* **355**, 137; *C.-B.* **1907**, II, 1390). Desgl. entsteht mit Cr keine Legierung, wohl aber mit Eisen. HACKSPILL (*Bull. soc. chim.* [4] **1**. 895; *C.-B.* **1907**, II, 1683).

c) *Gegen Halogenverbindungen.* — Erhitzt man Ca in einem Strome von HCl auf dunkle Rotglut, so wird es glühend und verwandelt sich in $CaCl_2$. — KCl und NaCl werden bei Rotglut (950 bzw. 1200 bis 1600°, MUTHMANN u. WEISS) von Ca zu Metall reduziert; NaJ und KJ werden unter gleichen Bedingungen nicht angegriffen. — CaJ_2 und $CaCl_2$ werden durch Ca in Subjodid und Subchlorid (vgl. diese) verwandelt. MOISSAN. — $BaCl_2$ und $SrCl_2$ liefern an der Luft leicht oxydable Legierungen. MUTHMANN u. WEISS. — Beim Erhitzen mit AgCl oder CuCl entstehen Ag- bzw. Cu-Legierungen. HACKSPILL (*Compt. rend.* **142**, 89; *C.-B.* **1906**, I, 439). $CrCl_3$ wird zu Cr, $FeCl_3$ dagegen nicht reduziert. HACKSPILL (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 895; *C.-B.* **1907**, II, 1683). — Kryolith liefert bei Rotglut reines Aluminium. MUTHMANN u. WEISS.

d) *Gegen Sauerstoffverbindungen.* — An feuchter Luft bedeckt sich Ca schnell mit $Ca(OH)_2$ und $CaCO_3$, LIÈS-BODART u. JOBIN, wobei es zu einem grauen, bei Eisengehalt rötlichen Pulver zerfällt. CARON. Aeußerst fein verteiltes Ca, wie es z. B beim Verdunsten der Lsg. in NH_3 im Vakuum zurückbleibt, entzündet sich an der Luft von selbst. MOISSAN. — Wird von W. unter Entwicklung von H stürmisch, H. DAVY, unter Erglühen, MOISSAN, oxydiert, falls es fein verteilt ist; anderenfalls vollzieht sich die Entwicklung von H in k. W. nur langsam und ohne Erglühen, infolge B. einer Schicht

von $Ca(OH)_2$; da letzteres in Zuckerlsg. schneller gelöst wird, so bewirkt eine solche Lsg. auch schnellere Oxydation des Ca. MOISSAN. Die Zers. kann auch durch Zusatz einiger Tropfen $FeCl_3$- oder $AuCl_3$-Lsg., besonders aber durch $PtCl_4$-Lsg. beschleunigt werden; in letzterem Falle bildet sich Platinschwarz, welches, wahrscheinlich wegen galvanischer Einw., stürmische Entwicklung von H veranlaßt. — Sinkt bei der Rk. mit W. zu Boden. BUNSEN u. MATTHIESSEN. In konz. Na_2CO_3-Lsg. vollzieht sich die Zers. nur schwach. LIÈS-BODART u. JOBIN. — Ca verbrennt in SO_2 unterhalb dunkler Rotglut, z. T. zu CaS. In NO_2 verbrennt es bei gleicher Temp. unter äußerst hellem Lichte und Hinterlassung eines Rückstandes von geschmolzenem CaO, der frei von Ca_3N_2 ist. — P_2O_5 bewirkt unterhalb Rotglut Erglühen und explosionsartige Erscheinungen. — B_2O_3 wird bei 600° zu braunem B reduziert; Calciumborid entsteht hierbei nicht. MOISSAN. Calciumborat scheint ein Gemenge von B und CaB_6 zu liefern. MUTHMANN u. WEISS. — SiO_2, MOISSAN, Glas, Porzellan, BUNSEN u. MATTHIESSEN, werden bei Rotglut unter heftiger Erhitzung reduziert. Hierbei entsteht hauptsächlich Calciumsilicid und nur wenig Si. MOISSAN. — CO_2 bewirkt beim Erhitzen Verbrennung mit großem Glanz und blendend weißem Lichte, BUNSEN u. MATTHIESSEN; die Absorption ist in diesem Falle vollständig. Läßt man aber bei weniger hoher Temp. CO_2 einwirken, so überzieht sich dies mit einer Schicht von C, CO und etwas CaC_2, welche weitere Einw. verhindert. — CO gibt bei dunkler Rotglut keine glatte Umsetzung; es scheidet sich C und CaC_2 ab. — Aus den Oxyden des Na und K werden bei Rotglut diese Metalle durch Ca ausgeschieden; mit NaOH und KOH findet Detonation statt. — UO_3, TiO_2 und V_2O_5 werden unter Erglühen zu niederen Oxydationsstufen reduziert. MOISSAN. — Absol. A. ist ohne Einwirkung. LIÈS-BODART u. JOBIN.

e) *Gegen Kohlenwasserstoffe, H_2S und NH_3.* — Flüssiges C_2H_2 reagiert nicht; bei allmählichem Erwärmen von Ca in gasförmigem C_2H_2 erfolgt Erglühen, jedoch überzieht sich das Ca mit einer Schicht von C und das C_2H_2 polymerisiert sich; erhitzt man aber Ca in einem Strome von C_2H_2, so tritt völlige Verbrennung ein, wobei CaC_2 und CaH_2 entsteht. — C_2H_4 reagiert erst bei dunkler Rotglut, jedoch verhindert die sich bildende Schicht von C und C_2H_2 bald das Fortschreiten der Rk. — CH_4 reagiert in gleicher Weise. — Gasförmiger H_2S bewirkt unterhalb Rotglut sehr lebhafte Verbrennung zu CaS. — Erhitzt man Ca in einem NH_3-Strome, so beginnt es an einem Punkte zu erglühen; diese Glüherscheinung setzt sich dann von selbst durch die ganze M. fort und es hinterbleibt schließlich CaH_2 und Ca_3N_2. In der Kälte ist NH_3 wirkungslos. Flüssiges NH_3 gibt bei —40° sog. Calciumammonium. MOISSAN (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1753; **127**, (1899) 584; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 817, 897; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 303).

f) *Gegen Säuren.* — Verhalten gegen gasförm. HCl vgl. oben. — Verd. (und konz., LENGYEL) wss. HCl entwickelt stürmisch Wasserstoff, BUNSEN u. MATTHIESSEN, ebenso verd. Essigsäure, MOISSAN. — Desgl. verd. H_2SO_4, während konz. nur langsam angreift, BUNSEN u. MATTHIESSEN, wobei sich S, SO_2 und H_2S bilden. MOISSAN. Aehnlich reagiert rauchende H_2SO_4 bereits in der Kälte, nur entsteht hier kein H_2S. MOISSAN. — Rauchende HNO_3 greift nur äußerst langsam an, jedoch schnell, wenn man etwas W. hinzufügt. BUNSEN u. MATTHIESSEN, MOISSAN. Sd. konz. HNO_3 wirkt lösend. LENGYEL.

Eignet sich zur Erzielung hoher Vakua, da es in erhitztem Zustande (ev. in Legierung mit Mg) nicht nur O und N, sondern auch H, CO_2, CO, H_2O, C_2H_2 und SO_2 zu absorbieren vermag. SODDY (*D. R.-P.* 179526

(1906); *C.-B.* **1906**, II, 1747; hierzu auch *Proc. Roy. Soc.* **78**, Ser. A, 429; *C.-B.* **1907**, I, 791). — Ueber Verwendung von Calciummetall beim Unterricht: MÜLLER (*Z. physik. chem. Unterr.* **20**, 103; *C.-B.* **1907**, I, 1613); für Vorlesungsversuche: SENIER u. CLARKE (*Chem. N.* **91**, 87; *C.-B.* **1905**, I, 993). — Ueber das Verhalten und die Eigenschaften des Calciums des Handels: SETLIK (*Chem. Ztg.* **29**, 218; *C.-B.* **1905**, I, 994); vgl. oben MOISSAN, ARNDT.

G. Atomgewicht. — Wert der Internat. At.-Gew.-Kommission, 1908: 40.1. — Durch Glühen von isländischem Doppelspat oder von gefälltem $CaCO_3$ unter Berücksichtigung der kleinen Menge CO_2, welche bei 200° entweicht, sowie derjenigen, welche beim Weißglühen zurückbleibt, erhielten ERDMANN u. MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **26**, 472; **31**, 257; **37**, 57; **50**, 237; *Berzel. J. B.* **23**, (1844) 106; **25**, (1846) 47) in drei Versuchsreihen die Zahlen 39.988; 40.00; 40.028. Ueber die hierbei möglichen Versuchsfehler vgl. BERZELIUS sowie ERDMANN u. MARCHAND (*a. a. O.*). In gleicher Weise waren bereits THÉNARD (*Gilb.* **31**, (1809) 301) und STROMEYER zu den Zahlen 40.3 bzw. 40.15, DUMAS (*Compt. rend.* **14**, 546; *Berzel. J. B.* **23**, 105) zu der Zahl 40.07 gelangt. In neuerer Zeit fanden HERZFELD u. STIEPEL (*Z. Ver. f. Rübenzuckerind.* **1901**, 118; *C.-B.* **1901**, 773; auch *Ber.* **34**, (1901) 559) nach der gleichen Methode den Wert 39.962, während HINRICHSEN (*Z. physik. Chem.* **39**, 311; *C.-B.* **1902**, I, 172) in einer sehr sorgfältigen Untersuchung durch Erhitzen von Doppelspat, unter Berücksichtigung des darin enthaltenen Fe, auf 1200° bis 1400° den Wert 40.142 ermittelte, welcher durch eine zweite Untersuchung von HINRICHSEN (*Z. physik. Chem.* **40**, 746; *C.-B.* **1902**, II, 14) durch gleiche Behandlung von Doppelspat anderer Herkunft auf 40.136 bis 40.139 herabgesetzt wurde. — Durch Fällen von $CaCl_2$ mit $AgNO_3$ fand BERZELIUS (*Berzel. J. B.* **23**, 104) den sicher zu hohen Wert 40.46; in gleicher Weise fand DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 190; *J. B.* **1859**, 5) den Wert 40.146 (Ag = 107.93; Cl = 35.457); schließlich fand auf diese Weise RICHARDS (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 374; *C.-B.* **1902**, I, 1150) nach gleicher Methode bei sehr genauer Durchführung den Wert 40.126 (Cl = 35.455). — Wesentlich von historischem Interesse ist eine Untersuchung von BERZELIUS (*Ann.* **46**, 241; *Berzel. J. B.* **23**, 106), welcher durch Umwandlung von CaO in $CaSO_4$ den Wert 40.214 gefunden hatte, mit Abweichungen von $^1/_{350}$ (S = 32.074); nach ERDMANN u. MARCHAND reduziert sich dieser Wert unter Berücksichtigung des im CaO noch zurückbleibenden CO_2 auf 40. Ferner das von BAUP (*Bibl. univers. de Genève, Juin* **1842**; *Ann.* **52**, (1842) 212) durch Analyse organischer Ca-Verbb. ermittelte At.-Gew. 39.974. Schließlich das von RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **55**, 521; *C.-B.* **1889**, I, 665) in fl. Hg gefundene At.-Gew. 20.

H. Allgemeines über die Verbindungen des Calciums. a) *Wertigkeit und Verbindungsformen.* — Das bei Baryum (S. 10) Gesagte läßt sich vollständig auch auf das Ca übertragen.

b) *Spektrum und Flammenfärbung.* — Das Spektrum der Ca-Salze zeigt vom Orange bis zum Grün zahlreiche Linien; am deutlichsten zu beobachten sind eine Linie im Orange, Caα, welche näher zum roten Ende des Spektrums liegt als die Na-Linie und die Sr-Linie α, und ferner eine grüne Linie Caβ; lichtschwächer ist eine indigblaue Linie. KIRCHHOFF u. BUNSEN (*Pogg.* **110**, 177; *J. B.* **1860**, 598). Die wichtigsten Arbeiten über das Calciumspektrum (chronologisch) sind diejenigen von BLOCHMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 282; *J. B.* **1871**, 150); LOCKYER (*Proc. Roy. Soc.* **24**, 352; ausführlicher *Compt. rend.* **82**, 660; *Chem. N.* **33**, 166; *Pogg.* **158**, 327; *Ann. Chim. Phys.* [5] **7**, 569; *J. B.* **1876**, 144); ST. CLAIRE-DEVILLE (*Compt. rend.* **82**, 709; *J. B.* **1876**, 145); LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **82**, 1264; *J. B.* **1876**, 145); CIAMICIAN (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) **76**, 499; **79**, 8; *J. B.* **1878**, 173; **1879**, 160); LOCKYER (*Compt. rend.* **148**; *J. B.* **1879**, 162); SCHÖNN (Ultraviolett), (*Wied. Ann.* **9**, 483; **10**, 143; *J. B.* **1880**, 213); VOGEL (*Ber. Berl. Akad.* **1880**, 192; *Ber.* **13**, 274; *Chem. N.* **41**, 116; *J. B.* **1880**, 228); LIVEING u. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **34**, 122; *J. B.* **1882**, 180 (Ultraviolett)); BECQUEREL (*Compt. rend.* **99**, 374; *J. B.* **1884**, 291 (Ultrarot)); KAYSER u. RUNGE (*Wied. Ann.* **43**, 485; *J. B.* **1891**, 345); HARTLEY (*Trans. Roy. Soc.* **105**, 161; *J. B.* **1893**, 150); KAYSER u. RUNGE (*Wied. Ann.* **52**, 114; *J. B.* **1894**, 145); RYDBERG (*Wied. Ann.* **52**, 119; *J. B.* **1894**, 146); W. u. MRS. HUGGINS (*Proc. Roy. Soc.* **61**, 433; *J. B.* **1897**, 216); EDER u. VALENTA (*Denkschr. Wien. Akad.* **67**; *C.-B.* **1898**, II, 1118); LEHMANN (*Ann. Phys.* [4] **8**, 643; **9**, 246; *C.-B.* **1902**, II, 334, 728); RAMAGE (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **12**, V, 350; *C.-B.* **1904**, I, 1472); FABRY (*Compt. rend.* **138**, 1581;

140, 578; *C.-B.* **1904**, II, 396; **1905**, I, 1075) (Bogenspektrum des $CaFl_2$); KING (*Ann. Phys.* [4] **16**, 360; *C.-B.* **1905**, I, 917); OLMSTED (*Z. wiss. Phot.* **4**, 255; *C.-B.* **1907**, I, 146); BECKMANN (*Z. wiss. Phot.* **4**, (1906) 335; *C.-B.* **1907**, I, 209); RÖSCH (*Z. wiss. Phot.* **4**, 384; *C.-B.* **1907**, I, 396); DE GRAMONT (*Compt. rend.* **144**, 1101; *C.-B.* **1907**, II, 279).

Die Bunsenflamme wird durch Ca-Verbb. gelbrot gefärbt. $CaCl_2$ zeigt diese Färbung am deutlichsten, $CaCO_3$ und $CaSO_4$ zeigen sie erst bei beginnender Zers., Ca-Salze feuerbeständiger Säuren erst nach dem Befeuchten mit HCl. Durch ein Indigoprisma erscheint die Färbung gelb, falls die Indigoschicht sehr dünn ist; ist sie etwas dicker, so geht die Färbung durch Violett in Blau über. BUNSEN (*Ann.* **111**, 266; *J. B.* **1859**, 644). Nach dem Befeuchten mit HCl erscheint die Farbe durch ein Indigoprisma olivgrün. CARTMELL (*Phil. Mag.* [4] **16**. 328; *J B.* **1858**, 601). Durch ein grünes Glas erscheint sie zeisiggrün, durch ein blaues grüngrau. MERZ (*J. prakt. Chem.* **80**, 497; *J. B.* **1860**, 608). — Die in A. löslichen Ca-Verbb. färben die A.-Flamme gelbrot.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Die Verbindungen des Ca sind farblos, falls die in ihnen enthaltene S. ungefärbt ist, spez. leichter als die entsprechenden Verbb. des Ba und Sr, von herbem Geschmack. Beim Glühen verhalten sie sich wie die Verbb. des Ba, doch gibt $CaCO_3$ leichter CO_2 ab. Die löslichen „Salze" reagieren neutral; die Hydrolyse ist so gering, daß sie durch die Zuckerinversion nicht sicher nachweisbar ist. BRUNER (*Z. physik. Chem.* **32**, 133; *C.-B.* **1900**, I, 532). — Die Ionenbeweglichkeit ist nach KOHLRAUSCH u. GRÜNEISEN bei 18° 52.06 (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 1215); auch HULETT (*Z. physik. Chem.* **42**, (1903) 581), welcher den Temperaturkoeffizienten 0.0238 ermittelte, und STEELE u. DENISON (*Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 751). Da die Ueberführungszahlen in konz. Lsgg. sich mit der Verd. ändern, STEELE (*Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 689), so ist Komplexbildung wahrscheinlich, obgleich die Neigung dazu nur gering ist. Aus der Verteilung von NH_3 zwischen Lsgg. von Ca-Verbb. und $CHCl_3$ bei 20° ergibt sich, daß die Neigung zur B. komplexer Ca-NH_3-Ionen zwar vorhanden, aber nur gering ist; immerhin ist sie größer, als diejenige zur B. analoger Sr- und Ba-Verbb. DAWSON u. MC CRAE (*J. Chem. Soc.* **79**, 1069; *C.-B.* **1901**, 385). — Zähigkeit der Lsg. verschiedener Ca-Salze: WAGNER (*Wied. Ann.* **18**, 259; *J. B.* **1883**, 93). Ueber die Modulbeziehungen der inneren Reibung der Ca-Salze: WAGNER (*Z. physik. Chem.* **6**, 31; *J. B.* **1890**, 140). — Refraktionsäquivalent des Ca in Salzen für den Strahl von unendlicher Wellenlänge: 9.11. KANONNIKOW (*J. russ. physik. Ges.* [1] **1884**, 119; *Ber.* **17**, (Ref.) 158; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, 549; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, 493; *J. B.* **1884**, 287).

d) *Chemische Eigenschaften.* — Die Verbindungen des Ca ähneln, was Löslichkeit in W. anbetrifft, den Verbb. des Ba und besonders des Sr; sie lösen sich in HCl und HNO_3; bemerkenswert ist, daß sich auch $CaSO_4$ in gewissen Mengen in diesen Säuren auflöst. $CaCl_2$ und $Ca(NO_3)_2$ sind in A. löslich. — Die wss. Lsg. von Ca-Verbb. gibt mit NaOH oder KOH einen Nd. von $Ca(OH)_2$, nicht aber mit NH_3. Mit Na_2CO_3 sowie Natriumborat, -phosphat, -arsenat, -citrat und -tartrat entstehen weiße, in HCl lösl. Ndd., deren Zus. und Verhalten demjenigen der Ba-Verbb. analog ist. $KHCO_3$ gibt in verd. Lsgg. nur in der Hitze eine Fällung. Ammoniakalisches $CaCl_2$ wird durch CO_2 in der Kälte entweder nicht oder nur unvollständig gefällt. VOGEL (*Schw.* **33**, (1821) 204). Bei Ueberschuß von ammoniakalischem $CaCl_2$ entsteht mit einer verd. Lsg. von Ammoniumkarbonat oder Na_2CO_3 ein gallertartiger Nd., der sich anfangs wieder löst und sich beim Stehen in pulverig kreidiger Form abscheidet. Auch nach längerer Zeit wird die überstehende Fl. noch durch Kochen gefällt. Bei Abwesenheit von freiem NH_3 treten ähnliche Erscheinungen ein, doch verliert die Fl. ihre Fällbarkeit durch Kochen viel schneller. Auch bei Ueberschuß von Ammoniumkarbonat oder Na_2CO_3 erhält man mit verd. $CaCl_2$-Lsg. einen beim Schütteln wieder verschwindenden gallertartigen Nd., doch verliert in diesem Falle die Fl. ihre Fällbarkeit durch Kochen bereits in einer Stunde. Mit freiem NH_3 versetztes Ammoniumkarbonat oder Na_2CO_3 wird

schon durch die kleinsten Mengen $CaCl_2$ bleibend gallerartig gefällt, ohne daß das Filtrat beim Kochen noch eine Abscheidung gibt. DIVERS (*J. Chem. Soc.* [2] 8, 359; *J. B.* **1870**, 308); vgl. auch carbaminsaures Ca.

Na_2S fällt aus der Lsg. der Ca-Verbb., auch aus derjenigen von $CaSO_4$, $Ca(OH)_2$: NaSH fällt erst bei Siedehitze, PELOUZE (*Compt. rend.* **62**, 108; *J. B.* 1866, 161); $(NH_4)_2S$ gibt keine Fällung. H_2SO_4 gibt in verd. Lsgg. keine Fällung oder es bilden sich erst nach längerer Zeit nadelförmige Kristalle, dagegen werden nach Zusatz von einem bis zwei Vol. A. auch sehr verd. Lsgg. gefällt. In konz. Lsgg. geben H_2SO_4 oder Sulfate einen viel voluminöseren Nd. als bei Ba- oder Sr-Salzen, welches sich in W., leichter in h. verd. Mineralsäuren, besonders leicht in einer sd. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ auflöst. Fällt man die Lsg. einer Ca-Verb. durch Zusatz einer unzureichenden Menge H_2SO_4, so trübt das Filtrat noch die Lsg. von Ba-, und nach längerer Zeit auch diejenige von Sr-Verbb.; wäscht man $CaSO_4$ aus oder kocht es mit W., so trübt das Filtrat gleichfalls die Lsg. von Ba-Verbb. oder von Alkalioxalaten. — Eine k. gesättigte Lsg. von K_2SO_4 fällt selbst konz. Ca-Lsgg. nicht sofort; eine mit 3 T. W. verd. k. gesättigte Lsg. von K_2SO_4 fällt erst nach 12 bis 24 Stunden.

Na_2WO_4 fällt das Ca aus seinen Lsgg. vollständig, auch bei etwas saurer Rk., ANTHON, und bei Ggw. von Mg-Verbb., SONSTADT (*Chem. N.* **11**, 97; *J. B.* **1865**, 705). Der Nd. ist in überschüssigem Na_2WO_4 etwas löslich. BÖTTGER (*Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 98); vgl. daselbst auch Bemerkungen von FRESENIUS. — Oxalsäure und lösliche Oxalate geben auch bei großer Verd. einen weißen Nd., welcher zll. in HNO_3 und HCl, wl. in Oxalsäure und Essigsäure ist und aus sauren Lsgg. durch Zusatz von NH_3 oder von Alkaliacetaten wieder gefällt wird. Ueber die Zus. des Nd. vgl. Calciumoxalat. Auch die Lsg. von Baryumoxalat trübt die Ca-Salze. H. ROSE (*Pogg.* **95**, (1855) 301). — Auch beim Ca, wie beim Ba, beeinträchtigt die Ggw. von HPO_3 die Fällung durch Alkaliphosphate, -karbonate und -oxalate. — Eine wss. Lsg. von As_2O_3 fällt wss. $Ca(OH)_2$ und Ca-Verbb., letztere bei Zusatz von NH_3 sogleich, doch löst sich das Calciumarsenit in NH_4-Salzen, besonders reichlich in Ammoniumarsenit. H. ROSE. — $K_4Fe(CN)_6$ gibt nur in sehr konz. Lsgg. der Ca-Verbb. einen weißen, flockigen Nd., ebenso $NaJO_3$ und Natriumsuccinat einen kristallinischen. $HClO_4$, H_2SiFl_6 und Alkalichromate geben auch bei hoher Konzentration keine Fällung. — Die Verbb. des Ca mit H_2SO_4, CrO_3 und HJO_3 sind leichter löslich, diejenigen mit As_2O_3 und $H_2C_2O_4$ schwerer löslich als diejenigen des Ba und Sr. H. ROSE. — Weiteres vgl. unter *Nachweis*.

e) *Verwendung.* — Von den außerordentlich zahlreichen Verwendungen der Ca-Verbb. seien hier nur aufgezählt die Verwendung des CaO bzw. $Ca(OH)_2$ in der Mörtel-, Cement- und Steinindustrie, diejenige zur Gewinnung von Alkalien und Ammoniak, zu verschiedenen Arten der Sodafabrikation, der Leuchtgasfabrikation, Zuckergewinnung, Kerzen-, Gerb- und Bleichmittelindustrie, zur Darstellung von Düngemitteln und zur Alaunfabrikation; die Verwendung des Gipses in den verschiedensten Berufszweigen; die Benutzung des Chlorkalks in der Bleicherei, zur Desinfektion, als Oxydationsmittel, zur Gewinnung von Chloroform, zur Entfuselung von Spiritus u. a. m. — Metallisches Ca dient zur Herstellung hoher Vakua, vgl. S. 195, unten.

J. Analytisches. I. *Qualitatives.* — Ueber die Rkk. der Ca-Verbb. vgl. oben, H. d). — Speziell zum Nachweis des Ca dient die Rk. mit H_2SO_4 und A., sowie besonders die Oxalatreaktion. Bei Ggw. von 1 T. CaO auf 80000 T. W. bewirkt $(NH_4)_2C_2O_4$ noch schwaches Opalisieren innerhalb 15 Minuten. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 8, (1832) 525); nach SCHOORL (*Pharmac. Weekblad* **44**, 121; *C.-B.* **1907**, I, 757) liegt die Empfindlichkeitsgrenze bei 5 mg Ca im Liter. — Lsgg. von $K_3Fe(CN)_6$ geben noch in Verd. 1 : 7000 einen hellgelblichgrünen Nd. FLANDERS (*J. Am. Chem. Soc.* 28, 1509; *C.-B.* **1906**, II, 1873); BAUBIGNY (*Bull. soc. chim.* [3]

13, (1895) 326; *Compt. rend.* **144**, 1342; *C.-B.* **1907**, II, 633). — Ueber den spektralanalytischen Nachweis in der qualitativen Analyse vgl. RIESENFELD u. WOHLERS (*Ber.* **39**, (1906) 2628). — Nachweis mittels der Phosphorsalz- oder Boraxperle vgl. X. Y. (*Chem. N.* **41**, 133); ROSE (*Chem. N.* **41**, 158; *J. B.* **1880**, 1142). Calciumverbindungen flüchtiger Säuren geben in der Boraxperle, wenn sie in reichlicher Menge eingetragen werden, so daß die Perle eben noch klar erstarrt, beim Abkühlen runde, linsen- oder kugelförmige Aggregate; bei geringerer Sättigung entstehen mehr oder minder gut ausgebildete Kristalle von Calciumborat. Geringe Mengen von Natriumphosphat veranlassen in der mit CaO versetzten Boraxperle B. sechsseitiger Sterne oder Tafeln. In der Phosphorsalzperle entstehen deutlich tetragonale Formen. WUNDER (*J. prakt Chem.* [2] **1**, (1870) 469). Mikrochemisch als Gips, welcher sternförmige Kristallbündel von charakteristischem Aussehen bildet; oder auch durch Versetzen der 2 %igen Lsg. von $CaCl_2$ mit einer 1 %igen Lsg. von $NaHCO_3$, wobei sich nach dem Trocknen dendritische Sterne zeigen. REINSCH (*Ber.* **14**, (1881) 2329). Auch mikrochemisch als Oxalat. STRENG (*N. Jahrb. Miner.* **1885**, 21; *J. B.* **1885**, 1881).

Der *Nachweis neben Ba und Sr* geschieht durch die Löslichkeit des $Ca(NO_3)_2$ in A., durch die Löslichkeit des $CaSO_4$ in W. und seine Unlöslichkeit in A., auch durch die Unlöslichkeit des CaC_2O_4. Vgl. unter *Quantitatives.* Ferner durch die leichtere Löslichkeit des Jodatniederschlages, BENEDICT (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1596); *C.-B.* **1907**, I, 67); durch Ausfällen des Ba und der Hauptmenge des Sr mittels H_2SO_4 und Versetzen des Filtrates mit NH_3 und H_3AsO_4, BLOXAM (*Chem. N.* **54**, 16; *J. B.* **1886**, 1929). Vielfach auch durch die verschiedene Löslichkeit der Chromate der drei Metalle. Vgl. z. B. GRITTNER (*Z. angew. Chem.* **1892**, 73; *J. B.* **1892**, 2534); REICHARD (*Chem. Ztg.* **27**, 877, 895, 913, 1035; *C.-B.* **1903**, II, 966, 1211); DUMESNIL (*Ann. Chim. Phys.* [7] **20**, 125, 288; *C.-B.* **1900**, I, 1244; II, 145), beruhend auf der verschiedenen Löslichkeit der Chromate in h. W. und in einer Lsg. von NH_4Cl; durch Fällen des Sr als Chromat in essigsaurer Lsg., Ba in neutraler Lsg. bei Ggw. von A. und des Ca durch $K_4Fe(CN)_6$ in des Ggw. von NH_3 und Alkohol: CARON u. RAQUET (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 1061; *C.-B.* **1907**, I, 508); vgl. auch unter *Quantitatives.* — Ueber den Nachweis der drei Metalle nebeneinander auch FILETI (*Gazz. chim. ital.* **21b**, 365; *J. B.* **1891**, 2466); BAUBIGNY (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 326; *J. B.* **1895**, 2819).

II. *Quantitatives.* a) *Gewichtsanalytisch.* — 1. Durch Fällung als Oxalat und Ueberführen in Oxyd, Sulfat oder Karbonat. Vgl. besonders GUYARD (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 339; *Chem N.* **49**, 259; *J. B.* **1884**, 1591). — IMMENDORF (*Landw Vers.-Stat.* **34**, 379; *J. B.* **1887**, 2422). — KENNEPOHL (*Chem. Ztg* **1888**, 923; *Ber.* **21**, (1888) 575 (Ref.)). — REITMAIR (*Z. angew. Chem.* **1889**, 357; *J. B.* **1889**, 2385). — J. H. VOGEL (*Z. angew. Chem.* **1891**, 357; *J. B.* **1891**, 2444). — KRÜGER (*Z. physiol. Chem.* **16**, 445; *J. B.* **1892**, 2532). — HOLLEMANN (*Chem. Ztg.* **1892**, 1471; *J. B.* **1892**, 2532). — HESS (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 477; *C.-B.* **1900**, II, 742). — RICHARDS, COFFREY u. BISBEE (*Z. anorg. Chem.* **28**, 71; *C.-B.* **1901**, II, 601). — PETERS (*Am. J sci.* (*Sill*) [4] **12**, 216; *C.-B.* **1901**, II, 869). — PAGIREFF (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 195; *C.-B.* **1902**, I, 1307). — CLARK (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 110; *C.-B.* **1904**, I, 754). Diese Literaturangaben sind nicht erschöpfend. — Durch Ueberführen des CaC_2O_4 in ($CaSO_4$ oder) $CaFl_2$: BRUNCK (*Z. anal. Chem.* **45**, 77; *C.-B.* **1906**, I, 1188).

2. Durch Fällung als Karbonat. MEINEKE-DE KONINCK (*Mineralanalyse, Berlin* **1899**, 371).

3. Durch Fällung als Sulfat. MEINEKE-DE KONINCK.

4. Als Calciumammoniumarsenat. BLOXAM (*Chem. N.* **54**, 168, 193; *J. B.* **1886**, 1929).

b) *Titrimetrisch.* — 1. Kalkwasser oder $CaCO_3$ können nach den üblichen acidimetrischen Methoden titriert werden. Ca-Salze können elektrolytisch in Calciumamalgam verwandelt und dieses nach Zers. alkalimetrisch titriert werden. LUKENS u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1455; *C.-B.* **1907**, II,

2075). — 2. Durch Fällung als Oxalat, Zers. desselben durch eine starke S. und Titration der frei gewordenen $H_2C_2O_4$ mit Permanganat. — 3. Schließlich nach den beim Ba (S. 13) beschriebenen Methoden von Knöfler, Vizern, Hundeshagen, Rupp u. Bergdolt.

c) *Gasometrisch.* — Nach dem beim Ba (S. 14) beschriebenen Verfahren von Riegler.

d) *Trennungen.* 1. *Von den Alkalien.* — Durch Ammoniumoxalat. Vgl. besonders Gooch (*Chem. N.* 55, 7, 18, 29, 40, 78; *C.-B.* **1887**, 440).

2. *Von Baryum.* — 1. Mit Hilfe der Unlöslichkeit des $BaCrO_4$ oder des $BaSiFl_6$, Fresenius (*Z. anal. Chem.* **30**, 18, 452, 583; *J. B.* **1891**, 2467) (ausführliche Nachprüfung älterer Methoden). — 2. Durch die Unlöslichkeit von $BaCl_2$ oder $Ba(NO_3)_2$ in Alkohol, Fresenius; durch die Unlöslichkeit des $Ba(NO_3)_2$ in Amylalkohol, Browning (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **43**, 324; *Chem. N.* **66**, 3; *J. B.* **1892**, 2533); durch die Unlöslichkeit des $BaCl_2$ in ätherhaltiger HCl, Mar (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **43**, 521; *Chem. N.* **66**, 154; *J. B.* **1892**, konz. 2533). — 3. Durch H_2SO_4 in sehr verd. wss. Lsg. — 4. Durch Digestion mit K_2CO_3 und K_2SO_4, wobei das Ca sich in $CaCO_3$, das Ba in $BaSO_4$ verwandelt, von denen sich ersteres in HCl löst. Fleischer (*Chem. N.* **19**, (1869) 290). In gleicher Weise verwandelt ein Gemisch von $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)_2C_2O_4$ nur das Ba in unlösliches Sulfat. — 5. Durch Digestion der Sulfate mit $Na_2S_2O_3$, welches nur das $CaSO_4$ auflöst (wenig genau), Diehl (*J prakt. Chem.* **79**, (1860) 430).

3. *Von Strontium.* — 1. Mit Hilfe der Unlöslichkeit des $Sr(NO_3)_2$ in A.-Ae., vgl. Meineke-de Koninck. — 2. Ein Gemisch von $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)_2C_2O_4$ fällt aus den neutralen Lsgg. das Sr nur als Sulfat, das Ca nur als Oxalat. Sidersky (*Z. anal. Chem.* **22**, 10; *J. B.* **1883**, 1558). Bogomoletz (*Ber.* **17**, 1058; *J. B.* **1884**, 1591). — 3. Durch die Unlöslichkeit des $Sr(NO_3)_2$ in Amylalkohol. Browning (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **43**, 50, 386; **44**, 462; *Chem. N.* **65**, 271, 282; *J. B.* **1892**, 2532). — 4. Durch die verschiedene Löslichkeit der Chromate in Alkohol. Fresenius u. Ruppert (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 672; *Ber.* **25**, (1892) 599 (Ref.)). — Kurze Andeutungen über weitere Verfahren vgl. Meinecke-de Koninck.

4. *Von Baryum und Strontium.* — 1. Durch die Löslichkeit des $Ca(NO_3)_2$ in A.-Ae., entweder nach der Ausfällung des Ba als Chromat oder ohne diese. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 315). — 2. Mit Hilfe der Umwandlung der drei Sulfate durch Kochen mit Alkalikarbonat; vgl. hierüber bei den Abschnitten $BaSO_4$ (S. 42), $SrSO_4$ (S. 148) und $CaSO_4$. Zur Theorie dieser Methode: Morgan (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, 522; *C.-B.* **1899**, II, 349); Küster (*Z. anorg. Chem.* **22**, 161; *C.-B.* **1899**, II, 974; *Verh. d. Versamml. deutscher Naturf. u. Aerzte* **1899**, II, 128; *C.-B.* **1900**, II, 544). Die Methode ist wissenschaftlich unbrauchbar. Fresenius. — 3. $Ca(NO_3)_2$ ist in HNO_3, D. 1.42 bis 1.46, ll.; $Ba(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2$ sind hierin unl. Rawson (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 113; *J. B.* **1897**, 761). — 4. Ueber Ausfällung des Ba als Chromat, des Sr als Sulfat und des Ca als Oxalat vgl. Robin (*Compt. rend.* **137**, 258; *C.-B.* **1903**, II, 685). — 5. Alkalitartrate verwandeln $CaSO_4$ in Tartrat, welches dann in HCl löslich ist; $BaSO_4$ und $SrSO_4$ werden von Tartraten nicht verändert. Dupasquier (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 678; *J. B.* **1895**, 2818). — 6. Ueber indirekte Bestimmung der drei Erdalkalien nebeneinander durch Wägung in verschiedenen Verbindungsformen: Knobloch (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 733; *C.-B.* **1899**, I, 231). — Vgl. auch Trennung von Sr und Ba, S. 134.

Calcium und Wasserstoff.

A. *Gasförmiger Calciumwasserstoff.* — Ein solcher soll sich im aus CaC_2 entwickelten C_2H_2 finden und zwar in wechselnden Mengen. Man bemerkt denselben daran, daß das C_2H_2 beim Verbrennen an k. Gegenständen einen weißen Beschlag von CaO ansetzt.

Dieses Gas läßt sich anreichern, wenn man das C_2H_2 durch eine hohe Schicht von Baumwolle, dann durch Aceton, schließlich in ammoniakalische Kupferlösung leitet; der Rest besitzt dann einen unangenehmen Geruch. ist in W. swl., farblos, und brennt mit intensiver Calciumflamme unter B. eines weißen Rauches. HOFFMEISTER (*Z. anorg. Chem.* **48**, 137; *C.-B.* **1906**, I, 615).

B. *Calciumhydrid.* CaH_2. a) *Darstellung.* — Zuerst von WINKLER (*Ber.* **24**, (1891) 1966) beobachtet, als durch Mg reduziertes CaO in einer Atmosphäre von H erhitzt wurde; da WINKLER's Versuchsanordnung jedoch noch unvollkommen war, so glaubte er, eine Verb. der Zus. CaH erhalten zu haben. Metallisches Ca nimmt bei gewöhnlicher Temp. langsam, bei dunkler Rotglut energisch H auf. LENGYEL (*Math. naturwiss. Ber. Ungarn* **14**, 180; *C.-B.* **1898**, II, 262). Man erhitzt 1 bis 2 g Ca direkt in einem Glasrohr oder höchstens 6 g in einem Nickelschiffchen in einer Atmosphäre von H unter einem Ueberdruck von 4 bis 5 cm Hg. MOISSAN (*Compt. rend.* **127**, (1898) 29; *Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 876; *Ann. Chim. Phys.* [7] 18, (1899) 311). GAUTIER (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1110) stellt das Hydrid aus einer Ca-Cd-Legierung dar. Zur technischen Darst. wird Ca in eisernen Gefäßen eingeschmolzen und in das geschmolzene Metall H geleitet; da die Rk. exotherm verläuft, so ist später nur geringe Wärmezufuhr notwendig und die Ueberführung von 1 Kilo Ca in CaH_2 gelingt in wenigen Minuten. Das so erhaltene CaH_2 ist 84%ig. ELEKTROCHEM. WERKE BITTERFELD (*D. R.-P.* 188570 (1905); *C.-B.* **1907**, II, 1283).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Bildungswärme; Ca (fest) + H_2 (gasförm.) = CaH_2 (fest) + 46.20 Kal. GUNTZ u. BASSET (*Compt. rend.* **140**, 863; *C.-B.* **1905**, I, 1305). — Grau, formlos, erdig, LENGYEL; weiße, geschmolzene M. von kristallinischem Bruch, u. Mk. dünne, durchsichtige, z. T. mit Kristallen bedeckte Blättchen. D. 1.7. MOISSAN. Das technische Prod., welches 90% CaH_2 und 10% CaO und Ca_3N_2 enthält, bildet weiße bis graue, unregelmäßig poröse Stücke, die ziemlich hart sind. JAUBERT (*Compt rend.* **142**, 788; *C.-B.* **1906**, I, 1481). — Dissoziiert im Vakuum bei 600° noch nicht, MOISSAN; dissoziiert bei 675°. GAUTIER. Beim Erweichungspunkt des böhmischen Glases in einer Atmosphäre von H aufbewahrt, gibt es weder H ab, noch absorbiert es denselben. MOISSAN. Im Gegensatz zu BaH_2 und SrH_2 besitzt es nicht die Eigenschaft, einen Ueberschuß von H absorbieren zu können. GAUTIER. — Leitet in 5 cm langer, homogener, kompakter Schicht den elektrischen Strom nicht. MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, 591; *C.-B.* **1903**, I, 863). — Unl. in CCl_4 und CS_2, sowie in Alkoholen und Aethern; es ist bisher kein Lösungsmittel für CaH_2 bekannt. MOISSAN.

c) *Chemisches Verhalten.* α) *Gegen Elemente.* — Im Chlorstrom erfolgt in der Kälte keine Rk., jedoch findet unterhalb Rotglut sehr lebhafte Verbrennung statt, wobei dichte Dämpfe von HCl entweichen und geschmolzenes, subchloridfreies $CaCl_2$ zurückbleibt. — Br reagiert noch lebhafter und unter heftigem Erglühen; ebenso verhält sich Jod. MOISSAN, LENGYEL. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech an der Luft verändert es sich durchaus nicht; erst beim Erhitzen vor einem starken Gebläse verbrennt es und hinterläßt einen geschmolzenen Rückstand von CaO. Beim Einwerfen von gepulvertem CaH_2 in die Bunsenflamme gibt es glänzende Funken. — In einem Strome von reinem O entzündet es sich unterhalb Rotglut und verbrennt äußerst lebhaft, wobei das zurückbleibende CaO schmilzt und z. T. kristallisiert, MOISSAN; auch LENGYEL. — Im Schwefeldampf wird es beim Erhitzen kaum glühend und zerfällt zu einem dunkelgefärbten Staube. LENGYEL. Hierbei entsteht wenig CaS. Beim Erhitzen im Gebläse ist die Rk. heftig und es entwickelt sich reichlich H_2S. MOISSAN. — Mit Selendampf reagiert Ca beim Schmp. des Glases noch nicht. — N ist bei dunkler Rotglut ohne Einw., P dagegen zersetzt bei 500° unter B. von H und Ca_3P_2. — B ist bei 700° wirkungslos. Kohlepulver reagiert bei 700°

bis 800° teilweise unter B. von Carbid, unter gleichen Bedingungen reagiert Si nicht. MOISSAN.

β) *Gegen Verbindungen.* — KFl oder NaFl reagieren, in gepulvertem Zustande mit CaH_2 gemischt, erst bei 500° unter Entwicklung von H und von Dämpfen der Alkalimetalle. AgFl reagiert schon in der Kälte beim Verreiben heftig unter B. von Ag und $CaFl_2$. $PbFl_2$ und $ZnFl_2$ werden bei 400° reduziert, wobei ein Teil des Metalles verflüchtigt wird. — Gepulvertes NaCl gibt beim Erhitzen auf Rotglut eine regelmäßige Entwicklung von Na. — Geschmolzenes KJ reagiert nicht; AgJ reagiert in der Hitze unter starker Wärmeentwicklung. MOISSAN. — Zersetzt W. heftiger als Ca, so daß sich der entstehende H zuweilen von selbst entzündet. LENGYEL. — Ueber die Einwirkung von NH_3 vgl. Ca_3N_2. — H_2S reagiert erst oberhalb Rotglut unter B. von CaS und H. — Gepulvertes CaH_2 reduziert NO_2 bei dunkler Rotglut unter lebhaftem Erglühen zu NH_3. — CO_2 wird in ähnlicher Weise in C und CaC_2 verwandelt. MOISSAN. — Wird von konz. H_2SO_4 in der Kälte nicht, wohl aber in der Wärme angegriffen, ebenso verhält sich konz. HCl. Verd. H_2SO_4 greift heftig an. HNO_3 verhält sich wie H_2SO_4. LENGYEL. — Geschmolzenes $KClO_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ werden unter Erglühen reduziert. Mit Chloraten, Bromaten oder Jodaten können sich Explosionen ereignen, mit $KClO_4$ erfolgen äußerst heftige Explosionen schon beim Verreiben im Mörser. — Absol. A. greift sehr lebhaft, LENGYEL, langsam, MOISSAN, an. C_6H_6, Terpentinöl, sind wirkungslos, desgl. Alkylhalogenide bei gewöhnlicher Temp. Dampfförmiges $ClCl_4$ wird bei 400° unter Erglühen und B. von C, H und HCl zersetzt. Pyridindampf ist bei der Erweichungstemperatur des Glases ohne Einwirkung. MOISSAN.

			MOISSAN.	
H	4.76	4.39	4.32	4.60
Ca	95.23	95.61	95.80	95.38
CaH_2	99.99	100.00	100.12	99.98

Calcium und Sauerstoff.

Uebersicht: A. Calciumsuboxyd (*Nichtexistenz*), S. 202. — B. Calciumoxyd. CaO, S. 202. — C. Calciumhydroxyd. $Ca(OH)_2$, S. 205. — D. Calciumdioxyd. CaO_2, S. 208. — E. Verb. von CaO_2 mit H_2O_2, S. 209.

A. *Calciumsuboxyd (Nichtexistenz).* — Durch Zusammenschmelzen von CaO mit Ca in einer vollkommen indifferenten Atmosphäre (von Argon, CH_4, usw.) läßt sich kein Suboxyd erhalten. Gegenteilige Beobachtungen beruhen auf Ggw. von CaH_2, welches sich bilden kann, wenn die Ggw. von Feuchtigkeit nicht ausgeschlossen wird. GUNTZ u. BASSET (*Bull. soc. chim* [3] **35**, 404; *C.-B.* **1906**, II, 490).

B. *Calciumoxyd.* CaO (*Kalk, Kalkerde*). — B. aus Ca und O vgl. S. 193 f. — a) *Darstellung.* — Durch Glühen von $CaCO_3$; man entfernt den letzten Rest des CO_2 durch Befeuchten mit W. (oder Oel) und nochmaliges Glühen. Ueber den Verlauf der Rk. vgl. bei $CaCO_3$. Für die Darst. im großen dient Kalkstein; ist dieser thonhaltig, so wird er durch zu starkes Erhitzen totgebrannt, erhitzt sich dann mit W. nicht mehr und zerfällt damit nur unvollkommen. BERGMAN (*Opusc.* **1**, 27). Reines $CaCO_3$ läßt sich auch durch sehr heftiges Glühen nicht totbrennen, GEHLEN (*N. Gehl.* **3**, (1807) 308); NASSE (*Schw.* **46**, (1826) 91). Selbst geschmolzenes CaO reagiert noch mit W., wenn auch träger. LEBEAU (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1496). — Austernschalen und Kreide werden unter gewissen Umständen totgebrannt. BUCHHOLZ (*N. Gehl.* **4**, (1807) 128); vgl. VICAT (*Ann. Chim. Phys.* **23**, (1823) 424; *Schw.* **46**, (1826) 126). Literaturzusammenstellung über das Tot-

brennen des Kalkes von 1823 bis 1896: HERZFELD (*Z. Ver. Rübenzuckerind.* **1897**, 895). Da man z T. der Ansicht war, daß das Totbrennen des CaO nicht nur eine Folge zu hoher, sondern eine Folge zu niederer Erhitzung des $CaCO_3$ sei, weil sich in letzterem Falle basische Karbonate bilden könnten. so untersuchte HERZFELD (*Z. Ver. Rübenzuckerind.* **1897**, 747; *C-B.* **1897**, II, 829) den kalorimetrischen Wert verschieden hoch erhitzter Proben von $CaCO_3$, ohne dabei Anhaltspunkte für die Existenz basischer Karbonate finden zu können. — Kokszuschlag hat auf den Brennprozeß anscheinend keinen Einfluß, Zusatz von Sägemehl nur einen sehr geringen. HERZFELD (*Z. Ver. Rübenzuckerind.* **1897**, 893; *C.-B.* **1897**, II, 1097).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Bildungswärme: Ca (fest) + O (gasförm.) = CaO (fest) + 151.90 Kal. GUNTZ u. BASSET (*Compt. rend.* **140**, 863; *C.-B* **1905**, I, 1305); vgl. auch DE FORCRAND (*Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, 234; *C.-B.* **1907**, I, 146). Ca + O = 145 Kal.; Ca + O_2 + H_2 = $Ca(OH)_2$ (fest) + 229.1 Kal.; desgl. $Ca(OH)_2$ (gesättigte Lsg.) + 232 Kal. MOISSAN (*Compt. rend.* **128**, (1899) 384; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 928; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 336). Bildungswärme (Ca, O): 131.3 Kal.; (Ca, O, aq): 149.46 Kal.; (Ca, O, H_2O): 146.46 Kal. J. THOMSEN (*J prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117). (CaO fest, H_2O flüss.) = $Ca(OH)_2$ (fest) + 15.1 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes* **1877**, 395; *Ref. Wied. Ann.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 136). (CaO, aq): 18.33 Kal.; ($Ca(OH)_2$, aq): 2.79 Kal.; (CaO, H_2O): 15.54 Kal. THOMSEN (*Ber.* **16**, 2613; *J B.* **1883**, 148); BERTHELOT's Werte sind nach THOMSEN wahrscheinlich infolge Nichtberücksichtigung des gebundenen CO_2 unzuverlässig. Lösungswärme von $Ca(OH)_2$ bei etwa 15°: + 3.00 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **9**, 43; *J. B.* **1876**, 82). Die Lösungswärme des CaO in HCl ist die gleiche, wenn dasselbe aus $CaCO_3$ bei 1000°, bei 1300°, oder im elektrischen Ofen gewonnen wurde. GAUTIER (*Compt. rend.* **128**, 939; *C.-B.* **1899**, I, 1062). Die Neutralisationswärme des kristallisierten CaO ist von derjenigen des amorphen nicht verschieden. MOISSAN (*Compt. rend.* **134**, 136; *C.-B.* **1902**, I, 561). Die beim Löschen des CaO freiwerdende Wärme vermag Stroh zur Entzündung zu bringen. LENZ (*Z. öffentl. Chem.* **3**, 82; *J. B.* **1897**, 764).

Weiße, weiche, erdige Masse; leicht zerreiblich. — Kristallisiertes CaO läßt sich durch starkes Glühen von 15 bis 20 g $Ca(NO_3)_2$ in Porzellangefäßen erhalten. Es bildet dann mit bloßem Auge sichtbare Würfel mit schön glänzenden Flächen, ziemlich durchsichtig, bedeutend härter als die amorphe Verb. und gegen chemische Agentien beständiger als diese. BRÜGELMANN (*Wied. Ann.* **2**, 466; **4**, 277; *J. B.* **1877**, 243; **1878**, 238). Wasserklare, zwei mm große Kristalle erhält man, wenn man die Erhitzung nur seitlich vornimmt, und Luft, Feuergase und Wasserdampf völlig ausschließt; das $Ca(NO_3)_2$ muß vorher sehr gut getrocknet sein. Setzt man etwas weniger als 1% $Ca(OH)_2$ hinzu, so werden die Kristalle bis 1 cm lang. BRÜGELMANN (*Z. anorg. Chem.* **10**, 415; *J. B.* **1895**, 768). — Das durch Sublimation von CaO erhaltene, kristallisierte CaO ist durchsichtig, einfachbrechend, regulär. Es zerfällt jedoch, in Canadabalsam eingebettet, nach Monaten in kleine, stark doppelbrechende Stücke, ist also dimorph. MOISSAN. Das durch Erhitzen eines Gemisches von $CaCO_3$ mit Alkalikarbonat auf über 1000° im Vakuum erhaltene CaO bildet durchscheinende, optisch inaktive Bruchstücke mit sehr unregelmäßigen Rändern und ähnelt in seiner Beständigkeit gegen Reagentien, z. B. gegen W. dem im elektrischen Ofen erhaltenen. LEBEAU (*Compt. rend.* **138**, 1496; *C.-B.* **1904**, II, 294; *Bull. soc. chim.* [3] **33**, (1905) 407).

Prismatisches CaO, D. 2.5, entsteht in Carbidöfen, wenn die Erhitzung in dem Zeitpunkte unterbrochen wird, in welchem die Carbidbildung beginnt. Es entsteht vermutlich durch Abkühlen des geschmolzenen CaO oder seiner Dämpfe und ist anfangs völlig durchsichtig, bedeckt sich später aber mit weißem $CaCO_3$. JOUVE (*Compt. rend.* **132**, 1117; *C-B.* **1901**, I, 1306).

D.[4] des amorphen im Vakuum 3.08°, ROYER u. DUMAS; 3.1605 KARSTEN; 3.18 BOULLAY, FILHOL; 3.2 RICHTER. D.[18] der erstarrten Schmelze 3.12, des sublimierten, regulären 3.40, MOISSAN; des prismatischen 2.5 (?), JOUVE;

D. des durch Glühen von $Ca(NO_3)_2$ dargestellten, regulär kristallisierten, ebenso wie des durch Glühen von $Ca(OH)_2$ oder $CaCO_3$ dargestellten, amorphen: 3.25. Brügelmann (*Z. anal. Chem.* **19**, 283; *J. B.* **1880**, 236; auch *Z. anal. Chem.* **29**, 126; *J. B.* **1890**, 533).

Teilweise Schmelzung wurde schon von Davy, Morveau und Clarke beobachtet. — Mit einer Knallgasflamme kaum schmelzbar. Zur Schmelzung ist ein elektrischer Strom von mindestens 300 Amp. und 50 Volt notwendig. Moissan (*Compt. rend.* **134**, 136; *C.-B.* **1902**, I, 561). Schmilzt sehr leicht und erstarrt beim Erkalten kristallinisch in einem elektrischen Lichtbogen von 70 Volt und 350 Amp., doch bedeckt sich CaO schon in einem Bogen von 50 Volt und 25 Amp. mit weißen, glänzenden Kristallen; sogar im heißesten Teil eines Knallgasgebläses lassen sich Kristalle erzielen. Moissan (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1034; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 955; *J. B.* **1892**, 688). — Verflüchtigt sich schnell bei 110 Volt und 1200 Amp. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 136; *J. B.* **1895**, 694).

Das aus kristallisiertem $CaCO_3$ bereitete leuchtet im Kathodenlicht sehr stark, das aus amorphem dargestellte dagegen fast gar nicht. Die Phosphoreszenzfarbe ist für gewöhnlich orangegelb, wurde dagegen auf dem Knallgasgebläse geglüht, so ist sie blau. Jackson (*J. Chem. Soc.* **65**, 734; *J. B.* **1894**, 186). Phosphoresziert in Crookes'schen Röhren lebhaft orangegelb (vgl. metallisches Ca, S. 193). Crookes. Die umfangreichen Arbeiten von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **106**, 452, 1781; **107**, 311, 468, 490; *J. B.* **1888**, 598), über die elektrische Phosphoreszenz des CaO und den Einfluß von Verunreinigungen, besonders von Mn und Cr auf dieselbe, sind in Kürze kaum wiederzugeben. — Das elektrische Leitvermögen wächst stark mit der Temp.; es ist, wie eine geringe Polarisation während des Stromdurchganges zeigt, zum Teil elektrolytischer Natur, wird jedoch, wie die Art der Veränderung mit der Temp. beweist, hauptsächlich durch freie Elektronen verursacht. Horton (*Phil. Mag.* [6] **11**, 505; *C.-B.* **1906**, I, 1525). — Unl. in Aceton und Methylal. Eidmann (*Dissert. Giessen* 1899; *C.-B.* **1899**, II, 1014). — Geschmack und Rk. alkalisch.

c) *Chemisches Verhalten.* — Ueber Zerlegung durch den elektrischen Strom vgl. Darst. von Ca, S. 190. Daselbst auch über andere Reduktionsmethoden des CaO. Beim Erhitzen mit Mg erfolgt lebhafte Feuererscheinung. Gattermann (*Ber.* **22**, (1889) 186). 3 T. CaO, welche mit 1 T. H_2O homogen angerührt sind, zeigen nach einigem Stehen an der Luft Peroxydreaktion. Tarugi (*Gazz. chim. ital.* **34**, II, 254; *C.-B.* **1904**, II, 1531). Sonstiges Verhalten gegen H_2O vgl. unten, $Ca(OH)_2$. — P, S, sowie CS_2, auch Cl reagieren in der Glühhitze. Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, 385; *J. B.* **1859**, 256). Schwefel gibt beim Erhitzen mit CaO auf helle Rotglut Sulfid, Polysulfid und Sulfat. Brückner (*Monatsh.* **27**, 49; *C.-B.* **1906**, I, 1142). H_2S verwandelt CaO in ein Gemisch von etwa vier Mol. CaS und drei Mol. CaO. Schumann (*Ann.* **187**, 286; *J. B.* **1877**, 205). SO_2 wird nicht unterhalb 400° absorbiert; im Bade von geschmolzenem Zn findet jedoch schnell Absorption statt, wobei sich ein basisches Sulfit, $6CaO,5SO_2$, bildet. Birnbaum u. Wittich (*Ber.* **13**, 651; *J. B.* **1880**, 257). — Trockenes gasförmiges HCl wirkt bei 40° noch nicht ein, wohl aber bei 80°. Veley (*Chem. N.* **71**, 34; *J. B.* **1895**, 509). — Die B. von Carbid beim Glühen von CaO mit Kohle wurde bereits von Deville u. Debray beobachtet, jedoch als Reduktion zu Ca betrachtet. Beim Erhitzen mit Kohle entsteht zuerst CaC_2; ist die Kohle verbraucht, so reagiert das CaC_2 nach: $CaC_2 + 2CaO = 3Ca + 2CO$. — Si wird nach dem Schmelzen in SiO_2 übergeführt, welches alsdann basisches Silikat bildet. Moissan (*Compt. rend.* **134**, 136; *C.-B.* **1902**, I, 561; *Ann. Chim. Phys.* [7] **26**, 280). Nach: $2CaO + 5Si = 2CaSi_2 + SiO_2$ entsteht bei geeigneter Behandlung auch Silicid. Moissan u. Dilthey (*Compt. rend.* **134**, 503; *Ber.* **35**, (1902) 1106). Mit SiO_2 und C reagiert es im elektrischen Ofen nach: $CaO + 2SiO_2 + 5C = CaSi_2 + 5CO$. Bradley (*Chem. N.* **82**, 149; *C.-B.* **1900**, II, 890). — B

schmilzt gleichfalls zuerst, wobei etwas CaB_6 entsteht, und gibt später Borat. — Ti wird bei Anwendung eines Stromes von 600 Amp. und 100 Volt schnell oxydiert und gibt z. T. Calciumtitanat. — Cr gibt eine Verb. 4CaO, Cr_2O_3, — Mn wird teils verflüchtigt, teils in MnO verwandelt. — Fe, Ni, Co werden gleichfalls oxydiert. — Pt reagiert nicht, sondern verdampft nach dem Schmelzen. Moissan. — Ueber isomorphe Mischungen mit Li_2O vgl. Kap. Ca und Li. — Absorbiert bei gewöhnlicher Temp. in trockenem Zustande sehr wenig CO_2, auch bei 300° ist die Absorption unbedeutend, bei 350° schon stärker, bei 420° findet vollständige Absorption statt. — Stickoxyde werden nicht absorbiert. — Trockenes Cl wirkt bei 300° noch nicht ein, oberhalb dieser Temp. ersetzt es einen Teil des Sauerstoffs. — SO_2 reagiert bei 300° wenig, bei 352° stärker, bei höherer Temp. vollzieht sich dann gleichzeitig die Rk.: $4CaSO_3 = 3CaSO_4 + CaS$. Veley (*Chem. N.* **67**, 238; **68**, 266; *J. B.* **1893**, 235). — SO_3 reagiert bei völligem Ausschluß von H_2O gleichfalls nicht mit CaO. Baker (*Chem. N.* **67**, 263; *J. B.* **1893**, 235).

C. *Calciumhydroxyd.* $Ca(OH)_2$. a) *Wasserfrei.* (*Gelöschter Kalk*). — Bringt man 1 T. CaO mit etwa $^1/_2$ T. H_2O zusammen, so wird das W. zuerst durch Kapillarität in die Poren aufgenommen, welche beim Brennen durch Entweichen des CO_2 entstanden waren, wobei die Luft unter Zischen ausgetrieben wird. Darauf tritt Rk. unter B. von pulverigem $Ca(OH)_2$ ein, wobei die Wärmeentwicklung (vgl. S. 203) bis zur Entzündung von Schwefel, Schießpulver und Holz steigen kann. Auch beim Vermischen mit Eis tritt Erwärmung bis 100° ein. Der aufsteigende Wasserdampf reißt viel $Ca(OH)_2$ mit sich fort. Befeuchtet man das CaO mit wenig W., so zeigt es während des Löschens im Dunkeln lebhaftes Leuchten. Pelletier (*Ann Chim. Phys.* **23**, (1823) 217); Kortüm (*Voigts N. Mag.* **2**, 69); Heinrich (*Phosphorescenz*, 573); Göbel (*Schw.* **58**, (1830) 488). — War das CaO mit Oel befeuchtet und dann wieder geglüht, so löscht es sich mit W. augenblicklich unter hellem Zischen wie glühende Kohle. Wagner (*C.-B.* **1871**, 239). Das durch Glühen von $Ca(NO_3)_2$ erhaltene CaO löscht sich erst im Laufe einiger Tage. Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, (1851) 204). Ueber totgebrannten Kalk vgl. S. 202f. — Die Löschdauer von bei 900° durch achtstündiges Brennen von Marmor erhaltenem CaO wird verkürzt durch Zusatz von HCl, HNO_3, $AlCl_3$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, Essigsäure, CH_3CO_2Na, Milchsäure, Asparagin und Aethylalkohol; sie wird verlängert durch Zusatz von H_3BO_3, KOH, NaOH, $CaCrO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Acetaldehyd, Glycerin, Rohrzucker und Traubenzucker; ohne Einfluß auf die Löschdauer sind NH_4OH, $Ca(OH)_2$, NaCl, LiCl, KNO_3 und $KHCO_3$. Im allgemeinen wirken also starke Basen verkürzend, starke Säuren verlängernd auf die Löschdauer, wobei H_3BO_3 eine Ausnahme bildet; der Einfluß von Salzen ist ein verschiedener. Rohland (*Z. anorg. Chem.* **21**, 28; *C.-B.* **1899**, II, 174; vgl. auch *Ber.* **33**, 2831; *C.-B.* **1900**, II, 1138).

In Kristallen erhältlich durch Elektrolyse von $Ca(NO_3)_2$ mit Diaphragma, wenn sich an der Kathode W. befindet, Chompre u. Riffault (*Gilb.* **28**, (1808) 117) oder durch Verdunsten der wss. Lsg. über konz. H_2SO_4, Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* **1**, (1816) 334), oder durch Erhitzen der wss. Lsg. im geschlossenen Gefäß, G. Rose, wobei nicht, wie Tichborne (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1872) 24) angibt, ein Hydrat $3CaO,2H_2O$ entsteht; vgl. auch wss. Lsg. — Löscht man gepulvertes CaO, welches in einem, mit nadelfeinen Oeffnungen versehenen verschlossenen eisernen Rohr eingestampft ist, durch Einlegen in W., so zeigt es sich nach einigen Stunden in einen festen Stab verwandelt, welcher in CO_2-freier Luft bei 120° härter als Kreide wird und lebhaft CO_2 anzieht. Knapp (*Dingl.* **202**, 513; *C.-B.* **1872**, 815). Das durch Löschen erhaltene bildet ein zartes, weißes Pulver, D. 2.078, Filhol; das kristallisierte bildet durchsichtige, regelmäßige, sechsseitige Säulen, die gerade abgestumpft und nach den Endflächen spaltbar sind, und sechsseitige Tafeln, oft nach den Seitenflächen eines Rhomboeders spaltbar. Gay-Lussac. Die Kristalle sind 3 mm lang, sehr glattflächig und glänzend, wahrscheinlich isomorph mit Brucit. G. Rose. — D. der bei gewöhnlicher Temp. dargestellten Kristalle 2.239; der bei 60° gewonnenen 2.236. Lamy (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, 145; *J. B.* **1878**, 61). — Bei 100° verliert es kein W., bei 400° etwa 30% des vorhandenen Wassers, H. Rose (*Pogg.*

86. (1852) 105); bei 350° beträgt die Tension des W. 100 mm, bei 450° beträgt sie 760 mm. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1243). Das W. entweicht bei gelindem Glühen vollständig, ohne daß Schmelzung des $Ca(OH)_2$ eintritt. An gesättigt feuchter Luft zieht es bei 15 bis 16° nach KNAPP (*Dingl.* **211**, (1874) 461) 6.17 %, nach RICHTERS u. JUNCKER (*Dingl.* **212**, (1874) 339) 1.15 % H_2O an, die bei 60° entweichen. — An der Luft zieht es CO_2 an, wobei die Kristalle undurchsichtig werden; für den Eintritt der Rk. mit CO_2 ist noch Ggw. von etwas H_2O notwendig. VELEY (*Chem. N.* **67**, 238; *J. B.* **1893**, 235). — Beim Erhitzen mit Anthracit reagiert es nach $2Ca(OH)_2 + C = 2CaO + CO_2 + 4H$; vgl. H. VOGEL (*Ber.* **3**, (1870) 904). — Beim Erhitzen mit Eisenfeilspänen entweicht viel H, so z. B. aus einem Gemenge von je 10 g $Ca(OH)_2$ und Fe 1230 ccm H. Ist Karbonat zugegen, so bildet sich CO. STOLBA (*Listy Chemiké* **12**, 204; *C.-B.* **1888**. 1055). — Unl. in Aceton und Methylal. EIDMANN (*Dissert. Giessen* 1899; *C.-B.* **1899**, II, 1014).

	Berechnet von KRAUT.		DALTON.	BERZELIUS.	GAY-LUSSAC. Kristalle.	LAVOISIER.
CaO	56	75.67	75	75.7 bis 75.5	76.25	77.7
H_2O	18	24.33	25	24.3 „ 24.5	23.75	22.3
$Ca(OH)_2$	74	100.00	100	100.0 100.0	100.00	100.0

Der gewöhnliche, gelöschte Kalk enthält meist 0.5 bis 1.5 % H_2O mehr, als seiner Formel entspricht. REUTER (*Pharm. Rev.* **23**, 125; *C.-B.* **1905**, I, 1550).

b) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Man löscht reines CaO mit ausgekochtem, destilliertem W., läßt mehrere Tage bei 60° stehen, preßt ab und trocknet über KOH. Weißes körniges Pulver. Verliert das Additionswasser bei gewöhnlicher Temp. und längerem Aufbewahren teilweise, bei 60 bis 70° vollständig. KARCZ (*Chem. Ztg.* **22**, 38; *C.-B.* **1898**, I, 434); auch HERZFELD (*Z. Ver. Rübenzuckerind.* **1897**, 817).

c) *Wässrige Lösung.* — Zur Darst. der wss. Lsg. schüttelt man CaO mit W. und filtriert bei Luftabschluß. Zur Entfernung des häufig vorkommenden Gehaltes an Alkali (auch BaO und SrO, FRESENIUS) verwirft man die ersten Aufgüsse und verwendet nur die späteren. KUHLMANN (*Ann.* **38**, (1841) 48). A. VOGEL (*J. prakt. Chem.* **25**, (1842) 230). Ueber Prüfung auf Alkali vgl. bei $Ba(OH)_2$, S. 20. — Die wss. Lsg. ist farblos, schmeckt schwach alkal. und herb, reagiert stark alkal., und bedeckt sich an der Luft mit einer Schicht von $CaCO_3$.

Löslichkeit in reinem Wasser. — Ein Teil CaO löst sich bei

Temp.:	0°	13°	18°	19.5°	23°	54.4°
in T. H_2O:	656	785	780	806	814	972
nach:	PHILLIPS.	PAVESI u. ROTONDI.	BINEAU.	PAVESI u. ROTONDI.		BINEAU.

bei Temp. 15.6° in:	778	752	731	741	—
bei 100° in:	1270	1280	1330	1340	1500
nach:	DALTON.	PHILLIPS.	WITTSTEIN.	TICHBORNE.	BINEAU.

DALTON (*Syst.* **2**, 331); PHILLIPS (*Ann. Phil.* **17**, (1821) 107); WITTSTEIN (*Repert.* **1**, (1815) 182); BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, 290; *J. B.* **1857**, 85); PAVESI u. ROTONDI (*Ber.* **7**, (1874) 817); TICHBORNE (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, 24; *J. B.* **1871**, 114). — 1 T. CaO löst sich bei 109° in 1758 T. H_2O, TICHBORNE; bei 120, 150 und 190° lösen sich im 1 W. bzw. 0.303, 0.169 und 0.084 g CaO. HEROLD (*Z. Elektrochem.* **11**, 417; *C.-B.* **1905**, II, 384). 1 T. $Ca(OH)_2$ löst sich bei 19° in 640, bei 150° in 3081 T. H_2O. SHENSTONE u. CUNDALL (*J. Chem. Soc.* **53**, 544; *J. B.* **1888**. 267). 100 ccm gesättigtes Kalkwasser enthalten nach GUTHRIE (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, 223; *C.-B.* **1901**, I, 1083):

bei Temp.:	5	10	15	20	25	30	35	40
g CaO:	0.1350	0.1342	0.1320	0.1293	0.1254	0.1219	0.1161	0.1119

bei Temp.:	50	60	70	80	90	100°
g CaO:	0.0981	0.0879	0.0781	0.0740	0.0696	0.0597

Ein T. CaO braucht zur Lsg. nach HERZFELD (*Z. Ver. Rübenzuckerind.* **1897**, 818; *C.-B.* **1897**, I, 932):

bei Temp.:	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°
T. Wasser:	776	813	848	885	924	962	1004	1044	1108	1158

bei Temp.:	65°	70°	75°	80°
T. Wasser:	1244	1330	1410	1482

MABEN (*Pharm. J.* [3] **14**, 505; *J. B.* **1883**, 349), ermittelte die Löslichkeit des CaO folgendermaßen:

Temp.:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	99°
T. W. auf 1 T. CaO:	759	770	791	862	932	1019	1136	1235	1362	1579	1650
T. CaO in 100 T. W.:	0.131	0.129	0.126	0.116	0.107	0.098	0.088	0.08	0.073	0.063	0.06

Die bei 0° gesättigte Lsg. setzt daher bei 100° erhebliche Mengen $Ca(OH)_2$ in kleinen Kristallen ab. PHILLIPS. Vermischt man 2000 T. k. gesättigte Lsg. mit 1000 T. W., so setzt sich beim Erhitzen auf 100° noch 1 T. $Ca(OH)_2$ ab, vermischt man aber mit 2000 T. W., so setzen sich nur 0.075 T ab. Läßt man die durch Kochen getrübte Lsg. erkalten, so löst sich der entstandene Niederschlag nicht merklich. GRAHAM (*Phil. Mag. Ann.* **21**, 827, 23); G. ROSE. Die Art der Löschung des CaO ist für die Löslichkeit desselben in W. wesentlich. Aus CaO erhält man, besonders bei niedriger Temp., leicht übersättigte Lsgg., aus $Ca(OH)_2$ gelingt dies nicht. GOLDAMMER (*Pharm. C.-H.* **26**, 442, 455; *Ber.* **19**, (1886) 92 (Ref.)). CaO verschiedener Herkunft zeigt in W. verschiedene Löslichkeit, doch strebt dieselbe einer Grenze zu, welche nach drei bis sechs Monaten erreicht ist. Das oberhalb 60° kristallisierende Hydrat ist jedoch in allen Fällen identisch mit dem bei gewöhnlicher Temp. entstehenden. Die Löslichkeitskurve ist zwischen 15 und 45° nach oben gebogen:

Es lösen sich bei Temp.:	0°	10°	15°	30°	45°	60°	100°
T. CaO aus $Ca(NO_3)_2$ durch Fällung mit Ammoniumkarbonat:	1.362	1.311	1.277	1.142	0.996	0.844	0.562
CaO aus Marmor:	1.381	1.352	1.299	1.162	1.005	0.868	0.576
CaO aus $Ca(OH)_2$ oder der Rotglut ausgesetzt:	1.430	1.384	1.348	1.195	1.033	0.885	0.584

LAMY (*Compt. rend.* **86**, 333; *Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, 145; *J. B.* **1878**, 61); vgl. auch COIX (*Arch. Pharm.* [3] **14**, 145; *J. B.* **1879**, 288).

Als *Kalkmilch* bezeichnet man ein Gemenge von $Ca(OH)_2$ mit einer zur Lsg. nicht ausreichenden Menge Wasser. Tabellen über die D. der Kalkmilch bei verschiedenem Gehalte: MATAGCEK (*Polyt. Centr.* 28, 1285); LUNGE (*Dingl.* 250, 464; *J. B.* 1883, 1694).

Löslichkeit in Lösungen. — Bereits WITTSTEIN, sowie PELOUZE (*Compt. rend.* **33**, 53; *J. B.* **1851**, 337) beobachteten, daß sich $Ca(OH)_2$ in wss. KOH oder NaOH „nicht" löst, und daß dasselbe durch Zusatz dieser Hydroxyde aus seiner wss. Lsg. gefällt wird. Nach PELOUZE löst eine 1%ige Lsg. von KOH oder NaOH bei Kochen nur 1/50000 T. CaO. Nach MAIGRET (*Bull. soc. chim.* [3] **33**. 631; *C.-B.* **1905**, II, 165) nimmt ein Liter einer Lsg., welche neben 0.8 g NaOH noch 160 g NaCl enthält 1.2 g CaO auf; vgl. dagegen bei $Mg(OH)_2$. Löslichkeit in NaOH von verschiedenem Gehalt bei verschiedenen Tempp. nach d'ANSELME (*Bull. soc. chim.* [3] 29, 936; *C.-B.* **1903**, II, 1050):

g NaOH im Liter:		0	0.400	1.600	2.666	5.000	8.000	20.000
Löslichkeit von CaO in g pro Liter bei Temp.:	20°	1.17	0.94	0.57	0.39	0.18	0.11	0.02
	50°	0.88	0.65	0.35	0.20	0.06	0.02	Spuren
	70°	0.75	0.53	0.225	0.11	0.04	0.01	0
	100°	0.54	0.35	0.14	0.05	0.01	Spuren	0

Beim Schütteln von CO_2-haltigem wss. NH_3 mit $Ca(OH)_2$ nimmt letzteres sämtliches CO_2 auf und ein Teil des $Ca(OH)_2$ geht in Lsg. PELOUZE. — In wss. NH_4Cl ist die Löslichkeit von der Menge des gelösten NH_4Cl abhängig, derart daß auf 2 Mol. NH_4Cl 1 Mol. $Ca(OH)_2$ in Lsg. geht, abgesehen von derjenigen Menge $Ca(OH)_2$, welche sich an und für sich in W. löst. (B. einer Doppelverb.?). BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 102).

In wss. NaCl löst sich CaO weit reichlicher als in Wasser. KARSTEN (*Philos. d. Chem., Berlin* **1843**, 175). Die Löslichkeit bei Ggw. von KCl oder

NaCl ist größer als diejenige in reinem W., wenn der Salzgehalt weniger als etwa 1/5 der maximalen Konzentration beträgt. Steigt er höher, so sinkt die Löslichkeit des CaO immer mehr und ist in gesättigter Lsg. geringer, als in reinem Wasser. Steigende Temp. bewirkt stets Abnahme der Löslichkeit. Dieselbe ist bei Ggw. von NaCl größer als bei Ggw. von KCl. Cabot (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 417; *J. B.* **1897**, 767).

Löslichkeit in Lsgg. von $CaCl_2$ *nach* Zahorsky (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 40):

Es lösen sich bei Temp.:	20°	40°	60°	80°	100°
in $CaCl_2$-Lsg. von 0%	0.1374	0.1162	0.1026	0.0845	0.0664 g CaO
in $CaCl_2$-Lsg. von 5%	0.1370	0.1160	0.1020	0.0936	0.0906 g CaO
in $CaCl_2$-Lsg. von 10%	0.1661	0.1419	0.1313	0.1328	0.1389 g CaO
in $CaCl_2$-Lsg. von 15%	0.1993	0.1781	0.1706	0.1736	0.1842 g CaO
in $CaCl_2$-Lsg. von 20%	0.1857	0.2249	0.2204	0.2295	0.2325 g CaO
in $CaCl_2$-Lsg. von 25%	0.1661	0.3020	0.2295	0.3261	0.3710 g CaO
in $CaCl_2$-Lsg. von 30%	0.1630	0.3684	0.2325	0.4122	0.4922 g CaO.

In Lsgg. von weniger als 10% $CaCl_2$ ist also die Löslichkeit gegen diejenige in reinem W. wenig verändert; das Ansteigen der Löslichkeit in höher konz. Lsgg. läßt sich durch B. von $3CaO,CaCl_2,15H_2O$ erklären. Zahorsky. Bereits Karsten beobachtete, daß wss. $CaCl_2$ erhebliche Mengen von NaOH aufzunehmen vermag, ohne daß sich $Ca(OH)_2$ abscheidet. — Auch Lsgg. von KNO_3 und $NaNO_3$ nehmen, ohne daß Abscheidung eintritt, $Ca(OH)_2$ auf, ebenso verhalten sich Lsgg. von KOH oder NaOH gegen $Ca(NO_3)_2$. — Die wss. Lsg. von $Ca(OH)_2$ gibt nur in völlig gesättigtem wss. Na_2SO_4 eine Fällung, festes $Ca(OH)_2$ löst sich bei 15° bis 19° langsam in wss. Na_2SO_4 und verwandelt sich dann in $CaSO_4,2H_2O$; vgl. jedoch die Verb. $Na_2SO_4,CaSO_4$. Vgl. ferner be $MgSO_4$. Karsten.

In Zuckerlsg. und in Glycerin löst sich $Ca(OH)_2$ in erheblich größerer Menge, als in reinem Wasser infolge B. von Verbb. Vgl. Handbücher der organischen Chemie. Die zahlreichen Beobachtungen über die Löslichkeit des CaO in Zuckerlsgg. haben mehr technisches Interesse. Literatur hierüber vgl. z. B. bei Weisberg (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, 773; *C.-B.* **1899**, II, 641). In einem Wasser-Glyceringemisch mit 20.44% Glycerin lösen sich 14.9 Millimole $^1/_2Ca(OH)_2$, in einem solchen von 40.95% lösen sich 40.1 Millimol bei 25°. Die Löslichkeit steigt mit wachsendem Glyceringehalt. Herz u. Knoch (*Z. anorg. Chem.* **46**, 193; *C.-B.* **1905**, II, 956).

Eigenschaften der wässrigen Lösung. — Ueber die Leitfähigkeit der wss. Lsg. vgl. Arrhenius (*Recherches sur la conduct.*, *Stockholm*, **1884**; *J. B.* **1885**, 260). Nach Beobachtungen von Ostwald (*J. prakt. Chem.* **33**, (1886) 352) ergeben sich für die molekulare Leitfähigkeit Λ bei 25° folgende, von Kohlrausch u. Holborn (*Leitfähigkeit der Elektrolyte* 1898) berechnete Zahlen:

v	64	128	256	512
Λ	406	426	447	455

Beim Lösen von 1.344 g CaO in einem l W. findet eine Kontraktion statt, welche das Dreifache des Vol. des angewandten CaO beträgt. Die D. der so erhaltenen Lsg. beträgt 1.00235. Wanklyn (*Chem. N.* **55**, 217; *J. B.* **1887**, 471). — Erstarrungstemp. des Kryohydrats: —0.15°; dasselbe enthält 1116 Mol. H_2O. Guthrie (*Phil. Mag.* [5] **6**, 35; *J. B.* 1878, 55). — Ueber kaustizierende Wirkung des $Ca(OH)_2$ auf Kaliumsalze vgl. Bd. II, 1, 31 ff., 479; auf Na-Salze: Bd. II, 1, 286. Nachgetragen sei hier noch eine ausführliche Untersuchung von Herold (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 417), über das Gleichgewicht zwischen $Ca(OH)_2$ und K_2SO_4; das praktische Resultat derselben ist, daß die Kaustifikation des K_2SO_4 am besten bei 0° erfolgt. — Bleiröhren werden nur bei Anwesenheit von O angegriffen; die Ggw. von CO_2 spielt hierbei keine Rolle. Müller (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, 317; *J. B.* **1887**, 2525).

D. *Calciumdioxyd.* CaO_2. a) *Wasserfrei.* — CaO wird durch O in der Glühhitze, Brodie, Conroy (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, 808; *J. B.* **1873**, 249), oder durch Schmelzen mit $KClO_3$ nicht höher oxydiert, Brodie; völlig eisenfreies $CaCO_3$ bildet jedoch bei Rotglut

nachweisbare Mengen CaO_2. STRUVE (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 22). — 1. Durch Entwässern der Hydrate als rein weißes, nicht wie CONROY angibt blaßgelbes, bei Rotglut unschmelzbares Prod. erhältlich. Verhält sich wie BaO_2. Löst sich, wenn auch wenig, in W., und Lsgg. von NH_4-Salzen; in Säuren löst es sich ohne Entw. von O; in wss. NH_3 löst es sich nicht. CONROY, SCHÖNE (*Ber.* **6**, 1172; *J. B.* **1873**, 249). CONROY's Prod. enthielt 18.23 bis 18.77 % aktiven O, ber. 22.22 %. Wird auch in wasserfreier Form in den Handel gebracht. Das technische Prod. nimmt unter Entw. von Wärme Kristallwasser auf; es enthält z. B. 60 % CaO_2 mit 13.5 % aktivem O, doch gibt es auch Prodd. mit 80 % CaO_2 und 17.8 % aktivem Sauerstoff. FOREGGER u. PHILIPP (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, 298, 461; *C.-B.* **1906**, I, 1598; II, 207).

b) *Wasserhaltig.* — 1. Beim Eintragen von a) in H_2O bildet sich ein Dihydrat, $CaO_2,2H_2O$. FOREGGER u. PHILIPP. Dasselbe bildet sehr feine Kristalle. — 2. Ein Oktohydrat wird durch Zufügen von wss. $Ca(OH)_2$ zu einer Lsg. von H_2O_2 in sehr zarten Schuppen, THÉNARD (*Ann. Chim. Phys.* **8**, (1818) 313), in feinen Nadeln, FOREGGER u. PHILIPP, gefällt. Technische Darstellung aus H_2O_2 und Kalkmilch: MOND (*Engl. Pat.* 1683 (1883); *Ber.* **16**, 980; *J. B.* **1883**, 1694). Isomorph mit $BaO_2,8H_2O$ und $SrO_2,8H_2O$. CONROY. — 3. Entsteht als feiner, weißer Nd., wenn man wss. Na_2O_2 mit Ca-Verbb. mischt. CONROY. Man behandelt äquimolekulare Gemische von $Na_2O_2,9H_2O$ und $Ca(OH)_2$ mit wenig W., wobei die Reaktionswärme durch die Lösungswärme des $Na_2O_2,9H_2O$ unschädlich gemacht wird, auch kann man das in Cylinderform gepreßte Gemisch in Eiswasser eintragen. JAUBERT (*D. R.-P.* 128617 (1900); *D. R.-P.* 132706 (1900); *C.-B.* **1902**, I, 168). — Setzt man zu der Lsg. von $Ca(OH)_2$ weniger als 2 Mol. H_2O_2, so fällt außer diesem Peroxyhydrat noch $Ca(OH)_2$ aus. Setzt man 3 bis 4 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Basis hinzu, so fällt ein Dioxyd mit 8 bis 9 Mol. H_2O aus. Diese Verhältnisse sind jedoch auch von der Temp. abhängig, indem das höhere Hydrat oberhalb 20° nicht mehr entsteht. — Bei der Addition von $6H_2O$ an $CaO_2,2H_2O$ werden 17.851 Kal. frei. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **130**, 1308; *C.-B.* **1900**, II, 17). CaO (fest) + O = CaO_2 (fest) + 5.43 Kal. Ca + O_2 = CaO_2 + 150.43 Kal. CaO_2 (fest) + $8H_2O$ (flüssig) = $CaO_2,8H_2O$ (fest) + 15.636 Kal.; CaO_2 (fest) + $8H_2O$ (fest) = $CaO_2,8H_2O$ (fest) + 4.196 Kal. — Aus thermochemischen Gründen ist die Verb. als $Ca(OH)_2,H_2O_2$ zu betrachten. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **130**, 1388; *C.-B.* **1900**, II, 18). — Dissoziiert in Lsg. langsam unter B. von freiem H_2O_2, gemäß $CaO_2,2H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2,H_2O_2$. Letzteres zerfällt später in $Ca(OH)_2$ und H_2O_2; der Zerfall ist erst nach fünfstündigem Kochen vollständig. FOREGGER u. PHILIPP. — Verhält sich gegen Phenol und Aluminiumsalze wie BaO_2, vgl. S. 22. TANATAR (*Ber.* **36**, (1903) 1897).

			CONROY.		
CaO	56	25.92	25.91	25.22	25.70
O	16	7.40	6.79	7.14	
$8H_2O$	144	66.66			65.76
$CaO_2,8H_2O$	216	99.98			

E. *Verbindung von CaO_2 mit H_2O_2*; *wahrscheinlich CaO_2,H_2O_2*. — 1. Man fällt aus $Ca(OH)_2$-Lsg. mittels ber. Mengen H_2O_2 die Verb. $CaO_2,8H_2O$, dekantiert die Fl. und übergießt die Kristalle mit dem zwei- bis dreifachen der angewandten Menge H_2O_2; dieselben verwandeln sich innerhalb zwölf Stunden in ein äußerst feinkristallinisches Pulver. — 2. Man fügt zu einer $CaCl_2$ enthaltenden Lsg. von H_2O_2 Ammoniak; die sich zuerst bildenden Täfelchen von $CaO_2,8H_2O$ zersetzen sich, besonders bei gelindem Erwärmen, die Fl. trübt sich und scheidet eine Verb. aus, welche der nach 1) erhaltenen ähnlich ist. — Entwickelt langsam O und färbt sich dabei gelblich. Löst sich in HCl unter geringer Gasentwicklung. War stets mit Kristallen von

$CaO_2.8H_2O$ untermischt. SCHÖNE (*Ann.* **192**, (1878) 281). — Aus den Kurven der Lösungswärmen von H_2O_2 in sehr verd. $Ca(OH)_2$-Lsg. ergibt sich die Existenz der Verbb. $CaO_2.2H_2O_2$, bzw. CaO_2,H_2O_2, bzw. $Ca(O.OH)_2$ in der Lsg. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **130**, 1250; *C.-B.* **1900**, I, 1260).

Calcium und Stickstoff.

Uebersicht. A. Stickstoffwasserstoffsaures Calcium. CaN_6, S. 210. — B. Calciumnitrid. Ca_3N_2, S. 210. — C. Calciumamid. $Ca(NH_2)_2$, S. 211. — D. Calciumammonium. $Ca(NH_4)_4$, S. 211. — E. $CaO.NH_2OH$, S. 212. — F. Calciumhyponitrit. $Ca(NO)_2,4H_2N$, S. 212. — G. Calciumnitrit. $Ca(NO_2)_2,H_2O$, S. 212. — H. Calciumnitrat. a) Basisches. $3CaO,N_2O_5$, S. 213. — b) Normales. $Ca(NO_3)_2$, S. 213. — J. Nitrohydroxylamincalcium. $CaN_2O_3,0.5H_2O$, S. 217.

A. *Stickstoffwasserstoffsaures Calcium.* CaN_6. — Durch Auflösen von $Ca(OH)_2$ in wss. NH_3 von 8% oder durch Kochen von $(NH_4)N_3$ mit überschüssigem $Ca(OH)_2$. Das überschüssige $Ca(OH)_2$ wird in der Siedehitze durch Einleiten von CO_2 entfernt und das Filtrat durch Eindampfen konzentriert. Farblose Säulchen oder Nädelchen, rhombisch. CURTIUS u. RISSOM (*J. prakt. Chem.* [2] 58, (1898) 285). — Kristallisiert zuerst in kleinen, weißen, halbkugelförmigen Komplexen, welche u. Mk. aus sehr kleinen Kristallen bestehen. DENNIS u. BENEDICT (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 21; *Am. Chem. J.* 20, (1898) 225). Explodiert nicht beim Hämmern, dagegen bei schnellem Erhitzen auf einer Metallplatte; in der Schmelzkapillare explodiert es bei 144° bis 156°; bei halbstündigem Erhitzen auf 120° bis 130° hinterbleibt metallisches Ca. — Stark hygroskopisch und zerfließlich. 100 T. W. lösen bei 0° 38.1 T., bei 15.2° 45.0 T. des Salzes. Die wss. Lsg. wird durch Eindampfen nicht verändert. 100 T. A. lösen bei 16° 0.211 T. des Salzes. In reinem Ae. ist es unl. Die Lsg. in W. vollzieht sich unter Kälteerzeugung. CURTIUS u. RISSOM.

	Berechnet von CURTIUS u. RISSOM.		DENNIS u. BENEDICT.	CURTIUS u. RISSOM.		
Ca	40	32.26	31.97	32.16	31.97	32.0
6N	84	67.74	67.63	67.54	67.59	
CaN_6	124	100.00	99.60	99.70	99.56	

B. *Calciumnitrid.* Ca_3N_2. a) *Darstellung.* — Das aus CaO durch Glühen mit Mg dargestellte Ca absorbiert beim Erhitzen die Luft, bis auf einen aus Argon usw. bestehenden Rest. MAQUENNE (*Compt. rend.* 121, 1147; *J. B.* **1895**, 542). — 1. Ca wird bei gewöhnlicher Temp. von N kaum angegriffen; bei geringer Erhöhung der Temp. wird es gelb, dann bronzefarben gefärbt, beim Erhitzen mittels eines Gebläses verbrennt es im N-Strom zu einer zusammengesinterten, kastanienbraunen Masse; zur Vollendung der Rk. sind beim Erhitzen in einem eisernen Rohr zwei Stunden erforderlich. MOISSAN (*Compt. rend.* **127**, (1898) 497; *Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 881; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 318). — 2. Ein Gemisch von Calciumgries mit flüssigem N, welches sich in einem hessischen Tiegel befindet, läßt sich durch Einwerfen einer vorher angezündeten Goldschmidt'schen Zündkirsche in Rk. bringen; die Entzündung pflanzt sich unter Funkensprühen und Erglühen der ganzen M. fort. ERDMANN (*Ber.* **39**, (1906) 1207). — 3. Durch Erhitzen von Calciumamalgam in N-Strom. FERÉE (*Compt. rend.* **127**, 618; *C.-B.* **1898**, II, 1118). MAQUENNE (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 373).

b) *Eigenschaften.* — Bildungswärme: 3Ca (fest) + N_2 (gasförm.) = Ca_3N_2 (fest) + 112.20 Kal. GUNTZ u. BASSET (*Compt. rend.* **140**, 863; *C.-B.* **1905**, I, 1305). — U. Mk. durchsichtige, gelbbraune Kristalle. D.[17]

2.63. Schmp. ca. 1200°. MOISSAN. Schmilzt und verdampft bei 900°. HABER u. VAN OORDT (*Z. anorg. Chem.* 44, 341; *C.-B.* 1905, I, 1301). — Beim Ueberleiten von H entwickelt sich oberhalb 600° NH_3 und es bildet sich CaH_2; diese Rk. ist indessen umkehrbar. Die letztere vollzieht sich vollkommener als die erste, doch verläuft keine von beiden vollständig. MOISSAN; HABER u. VAN OORDT (*Z. anorg. Chem.* 44, 341; *C.-B.* 1905, I, 1301). Einen permanenten Strom von NH_3 kann man mit Hilfe von Ca erzeugen, wenn man über das Nitrid H leitet, das entstehende Hydrid wieder mit N behandelt, wobei es in Ca_3N_2 übergeht, usw.; zur Vermeidung der Rückzersetzung des NH_3 wählt man als Reaktionstemperatur 200° bis 400°. KAISER (*D. R.-P.* 181657 (1904); *C.-B.* 1907, I, 1560). Cl zersetzt bereits in der Kälte unter lebhaftem Erglühen; ebenso verhält sich Bromdampf; J reagiert noch heftiger, jedoch erst nach dem Erhitzen auf dunkle Rotglut. — Beim Erhitzen in Luft verbrennt Ca_3N_2 unter Erglühen; im Strom von O beginnt diese Verbrennung unterhalb Rotglut und setzt sich dann ohne weitere Wärmezufuhr fort. — S liefert bei 500° CaS. — P gibt bei Kirschrotglut Ca_3P_2. — B und Si sind bei 100° wirkungslos. — Ruß reagiert bei 800° noch nicht; im elektrischen Ofen entsteht jedoch CaC_2; erhitzt man Ca_3N_2 mit C in einer Atmosphäre von N auf 1200°, so entsteht $Ca(CN)_2$, vgl. übrigens daselbst, MOISSAN. Reagiert mit Alkalikarbonat und Kohle beim Erhitzen nach: $Ca_3N_2 + Na_2CO_3 + C = 2NaCN + 3CaO$; die M. gerät beim Erhitzen ins Glühen, das sich dann ohne weitere Wärmezufuhr fortsetzt; der O der Luft ist auszuschließen. SCHMIDT (*D. R.-P.* 176080 (1905); *C.-B.* 1906, II, 1670). — Na, K und Mg sind bei Rotglut wirkungslos. — NO_2 oxydiert langsam bei dunkler Rotglut; bei höherer Temp. wird die Rk. heftig und es entwickelt sich N. – Konz. Säuren sind wirkungslos, verd. S. zersetzen in die entsprechenden Ca- und NH_4-Salze. MOISSAN. Bereits W. zersetzt unter B. von NH_3. MAQUENNE. — Absol. A. reagiert erst bei 24-stündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr unter B. von NH_3 und Calciumaethylat. — C_2H_5Cl wird bei dunkler Rotglut langsam zers., wobei $CaCl_2$, etwas CaC_2 und CH_4 entstehen. MOISSAN.

			MOISSAN.		
Ca	81.08	81.63	81.79	81.19	80.49
N	18.92	18.37	18.21	18.81	18.17
Ca_3N_2	100.00	100.00	100.00	100.00	98.66

C. *Calciumamid.* $Ca(NH_2)_2$. — $Ca(NH_3)_4$ (vgl. D.) zersetzt sich langsam, auch in einer Atmosphäre von NH_3 und im geschlossenen Rohr. Hierbei hinterbleiben durchsichtige Kristalle von $Ca(NH_2)_2$. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] 18, (1899) 326).

		MOISSAN.	
Ca	55.55	56.31	55.96
N	38.88	37.78	38.14
H	5.55		
$Ca(NH_2)_2$	99.98		

D. *Calciumammonium.* $Ca(NH_3)_4$. — Ueber die Existenz dieser Verb. vgl. Bd. II, 1, 480 oben. — Leitet man NH_3 über kristallisiertes Ca, so tritt Temp.-Erhöhung ein; hält man die Temp. auf 15° bis 20°, so wird das Ca braunrot, schwillt auf, gibt aber keine Lsg., wie dies die Alkalimetalle tun. Flüssiges NH_3 löst nur wenig mit blauer Farbe. — Entzündet sich von selbst an der Luft. MOISSAN (*Compt. rend.* 127, (1898) 685; *Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 904; *Ann. Chim. Phys.* [7] 18, (1899) 324). Läßt man bei —40° auf $Ca(NH_3)_4$ Ammoniumchlorid einwirken, so bildet sich kein freies NH_4, sondern es tritt Zerlegung in NH_3 und H ein. MOISSAN (*Compt. rend.* 133, 715; *C.-B.* 1901, II, 1297).

		MOISSAN.	
NH_3	62.96	62.59	62.55
Ca	37.03	37.41	37.44
$Ca(NH_3)_4$	99.99	100.00	99.99

E. CaO,NH_2OH; *wahrscheinlich* HO.Ca.O.NH_2. — Durch längeres Digerieren einer methylalkoholischen Lsg. von NH_2OH mit fein gepulvertem CaO oder besser mit CaC_2, wobei sofort C_2H_2 entweicht; nach mehreren Stunden erhält man ein spezifisch leichtes, helles Pulver, das durch Schlämmen und Waschen mit CH_3OH gereinigt wird. Im Vakuum getrocknet rein weiß. Wird durch W. von gewöhnlicher Temp. teilweise in $Ca(OH)_2$ und NH_2OH gespalten; daher werden Fehling'sche Lsg. und ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. sofort reduziert. Säuren liefern die beiden Salze. Hofmann u. Kohlschütter (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 464).

Im Vakuum getrocknet.	Berechnet.	Hofmann u. Kohlschütter. Gefunden.
Ca	44.94	46.4
N	15.73	16.67

F. *Calciumhyponitrit.* $Ca(NO)_2,4H_2O$. — 1. Nach der Methode von Kirschner zur Darst. von $Ba(NO)_2$, S. 28. — 2. Durch Fällung der ziemlich konz. Lsg. des Na-Salzes mit derjenigen eines Ca-Salzes. Divers (*J. Chem. Soc.* 75, (1899) 117). — 3. Man suspendiert $Ag_2N_2O_2$ in etwas W., setzt soviel HNO_3 hinzu, daß sich etwa $^1/_3$ desselben löst und fügt unter Umschütteln $CaCl_2$ in geringem Ueberschuß hinzu. Darauf filtriert man sofort, wäscht mit etwas W. nach und fällt das Filtrat mit überschüssigem NH_3. Maquenne (*Ann. Chim. Phys.* [6] **18**, (1889) 556; *Compt. rend.* **108**, (1889) 1303). — Kristallinischer Nd., mit W., dann mit A., schließlich mit Ae. zu waschen und über H_2SO_4 zu trocknen. Bei gewöhnlicher Temp. beständig, effloresziert bei 100°, ohne sich zu zersetzen. Maquenne. Zersetzt sich in trockenem Zustande bei 100° nicht, wohl aber beim Befeuchten mit W. allmählich. — Fast unl. in W., l. in verd. Säuren, auch in Essigsäure; aus den frisch bereiteten Lsgg. wird das Salz durch NH_3 wieder unverändert gefällt. H_2SO_4 von 50 Vol.-% zersetzt unter lebhaftem Aufbrausen; diese Zers. ist beim Erwärmen vollständig. Maquenne. — Verliert sein W. viel weniger leicht als das Ba-Salz, über H_2SO_4 überhaupt nicht. Die Angaben von Maquenne über die Wasserabgabe konnten nicht bestätigt werden. — Verhält sich sonst wie das Ba-Salz. Kirschner (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 426; auch *Chem. Ztg.* **21**, (1897) 169).

	Berechnet von Kirschner.	Maquenne. Gefunden.	Kirschner.	
Ca	23.26	23.16	23.35	
N	16.28	16.25	16.05	16.30
H_2O	48.86	41.80	42.12	42.10

G. *Calciumnitrit.* $Ca(NO_2)_2,H_2O$. — Man zersetzt die sd. Lsg. von $AgNO_2$ mit wss. $Ca(OH)_2$, und beseitigt das überschüssige Ag durch H_2S oder überschüssiges $Ca(OH)_2$ durch CO_2, N. W. Fischer (*Pogg.* **74**, 115; *J. B.* **1847** u. **1848**, 383); Lang (*Pogg.* **118**, 288; *J. B.* **1862**, 99); Hampe (*Ann.* **125**, 341; *J. B.* **1863**, 160). Auch kann man $AgNO_2$ mit $CaCl_2$ umsetzen. Ray (*J. Chem. Soc.* **87**, 177; *C.-B.* **1905**, I, 211, 994). Dagegen erhält man durch Glühen von $Ca(NO_3)_2$ nur in geringer Menge $Ca(NO_2)_2$. Lang. — Die zur Breikonsistenz verdampfte wss. Lsg. wird mit A. gefällt. Vogel (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1903) 393). — Säulenförmige Kristalle. Fischer. Zur Erzielung von Kristallen überschichtet man in einem Reagenzglase eine konz. wss. Lsg. mit absol. A.; die an der Berührungsfläche sich abscheidende, dünne Nitritschicht löst sich allmählich wieder auf und man erhält dünne, wasserklare, bis 10 mm lange Nädelchen, welche aus sechsseitigen Prismen mit sechsseitigen Pyramiden bestehen. Hexagonal holoedrisch, isomorph mit $Ba(NO_2)_2,H_2O$. Vogel. — Sehr zerfließlich, Lang; Hampe; nur schwer in analysenreinem Zustande zu erhalten. Die im Exsikkator entstehende harte M., welche auf dem Wasserbade kein W. mehr abgibt, besitzt ungefähr die Formel $Ca(NO_2)_2,^1/_2H_2O$. Ray (*J.*

Chem. Soc. **87**, 177; *C.-B.* **1905**, I, 211, 994). Verliert bereits bei 40° einen Teil seines Kristallwassers (3.1 %) und wird bei 100° wasserfrei. Verliert auch an trockener Luft und im Exsikkator an Gewicht, an feuchter Luft zerfließt es sehr schnell. Das entwässerte Salz nahm bei Zimmertemperatur in zwei Tagen wieder 14.83 % H_2O auf, welche Menge sich später je nach der Temp. vermehrt oder vermindert. VOGEL (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 393). — Verhält sich beim Erhitzen ähnlich dem $Ba(NO_2)_2$, vgl. S. 29. RAY.

100 ccm der wss. Lsg. enthalten bei 20.5° 111,6 g $Ca(NO_2)_2,H_2O$; 100 ccm A. von 90 % enthalten bei 20° 39.0 g des Salzes; 100 ccm absol. A. unter gleichen Umständen 1.1 g desselben. VOGEL. — Unl. in verd. Alkohol. FISCHER. — Leitfähigkeit in wss. Lsg. nach VOGEL (Λ = Aeq.-Leitfähigkeit; 1000 η = Grammäqu. in 1 Liter Lsg.):

Λ	2.5	2.0	1.5	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1	0.05	0.01	0.005	∞
1000 η	45.5	51.2	58.0	66.4	70.6	75.5	81.0	88.5	96.0	103	116	120	124

	Berechnet von VOGEL.	VOGEL.	LANG.
Ca	26.65	26.39	
NO_2	61.36	60.36	
H_2O	11.99	13.17	12.15
$Ca(NO_2)_2,H_2O$	100.00	99.92	

LANG fand außerdem 37.16 %, HAMPE 37.33 % CaO; ber. 37.33 %.

H. *Calciumnitrat.* a) *Basisches.* $3CaO,N_2O_5$. α) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Man erhitzt γ) in einem U-Rohr auf 160° unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes. — Lösungswärme von α) in verd. HNO_3: 33.2 Kal.; Bildungswärme aus $Ca(OH)_2$ und $Ca(NO_3)_2$: 2 Kal.; Hydratationswärme für 6 Mol. H_2O: 10.4 Kal., WERNER (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 570; auch *Compt. rend.* **115**, (1892) 169).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Ca (gesamt)	33.5	33.2	
Ca (als CaO)	16.75	16.6	16.7
N	11.7	11.7	

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Man erhitzt 30 g $Ca(NO_3)_2,4H_2O$ zwei Tage lang im Schießrohr mit 0.2 bis 0.3 g CaO, welches dabei vollständig gelöst wird. ROUSSEAU u. TITE (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1186). — Vielleicht die gleiche Verb. beobachtete MILLON (*J. Pharm.* **29**, 184), als er eine konz. Lsg. von $Ca(NO_3)_2$ mit $Ca(OH)_2$ kochte und den Rückstand mit A., D. 0.814, auszog.

	Berechnet.	ROUSSEAU u. TITE. Gefunden.
CaO	43.75	44.02
H_2O	14.06	14.10

γ) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Man fügt zu einer k. gesättigten Lsg. von $Ca(NO_3)_2$ so lange in W. fein verteiltes $Ca(OH)_2$, als sich dasselbe noch auflöst; nach einigen Minuten verwandelt sich die Lsg. in ein halbfestes Gemisch langer Nadeln. Man läßt dann noch 2 bis 3 Tage unter zeitweiser Aenderung der Temp. stehen und saugt auf Asbest auf der Pumpe ab; das CO_2 der Luft ist möglichst auszuschließen. WERNER. Verliert an der Luft schnell Wasser. Existenzgebiet im System CaO,N_2O_5,H_2O vgl. S. 215. CAMERON u. ROBINSON. Zersetzungswärme von γ) durch 25 T. Wasser: —3.1 Kal. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
CaO (gesamt)	28.3	28.2	
Ca (als CaO)	14.15	14.1	13.94
N	9.93	9.84	

b) *Normales.* $Ca(NO_3)_2$. — Vorkommen als Mauersalpeter, ferner in Brunnenwässern sowie nach SCHLÖSING (*Compt. rend.* **73**, (1871) 1326) in der Ackererde.

α) *Wasserfrei.* — B. durch Entwässern der Hydrate, vgl. bei diesen. — Weiße M. von scharfem, warmem und bitterem Geschmack. In kleinen Oktaedern erhältlich, wenn man hydratisches Salz auf dem Objektglase auf 150° erwärmt und den entwässerten Rückstand zum Teil an der Luft zerfließen läßt. RETGERS (*Z. Kryst.* **21**, 257; *C.-B.* **1893**, I, 954). D. 2.472, KREMERS; D.[17.9] 2.504. FAVRE u. VALSON; D. 2.24. FILHOL. — Schmp. 561 ± 6°. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 273), 499°. RAMSAY u. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] **41**, 360; *J. B.* **1896**, 329). Die eutektische Mischung mit KNO_3 enthält 25.36% $Ca(NO_3)_2$ und schmilzt bei 251°. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] **17**, 462; *J. B.* **1884**, 135). — Erhitzt man $Ca(NO_3)_2$ bis zur beginnenden Zers., so hinterläßt es einen phosphoreszierenden Rückstand, *Balduins Phosphor.* Ueber seinen Schmp. hinaus erhitzt entwickelt es NO_2 und Sauerstoff. Beim Ueberleiten von gasförmiger HCl verändert es sich nicht. J. W. THOMAS (*J. Chem. Soc.* **33**, 367; *Chem. N.* **37**, 246; *J. B.* **1878**, 215).

Thermochemisches (auch für die Hydrate): Bildungswärme: (Ca,N_2,O_6): 203.23 Kal. THOMSEN (*Ber.* **12**, 2062; *J. B.* **1879**, 113). (Ca,O_2,N_2O_4): 207.21 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117). (CaO fest, N_2O_5 fest): 59.2 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes* 1877, 395; *Ref. Wied. Ann.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 133). ($Ca(OH)_2$ verd., $2HNO_3$ verd.): 27.8 Kal. BERTHELOT. — Lösungswärme von $Ca(NO_3)_2$ in 400 Mol. H_2O: 3.95 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 97); desgl. von $Ca(NO_3)_2.4H_2O$: —7.25 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, 165; *Ber.* **11**, 1021; *J. B.* **1878**, 84). Lösungswärme von $Ca(NO_3)_2$ in Wasser: 3.943 Kal., in Alkohol: 8.710 Kal.; von $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ in Wasser: —8.354 Kal.; in Alkohol: —1.835 Kal. PICKERING (*J. Chem. Soc.* **53**, 865; *J. B.* **1888**, 322).

β) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Man fügt zu einer gesättigten wss. Lsg. von $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ das gleiche Vol. rauchende HNO_3 und impft die übersättigte Lsg. mit wasserfreiem $Ca(NO_3)_2$. Kristallisiert innerhalb 24 Stunden. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, (1896) 417). (Vgl. auch unter γ). MÜLLER-ERZBACH.

		LESCOEUR.
CaO	25.7	25.54
N_2O_5	49.5	49.26
$3H_2O$	24.8	
$Ca(NO_3)_2.3H_2O$	100.0	

γ) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Das bei gewöhnlicher Temp. aus wss. Lsg. kristallisierende Hydrat. HESS; MILLON (*Compt. rend.* **14**, (1842) 905). Monoklin, von prismatischem Habitus. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **9**, 28; *J. B.* **1856**, 336). D.[15.5] 1.90, ORDWAY; D.[18] 1.878, FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **77**, (1873) 579); D. 1.78. FILHOL. — Zerfließt an der Luft, verliert das W. im Vakuum über konz. H_2SO_4. MILLON. Hält, bei 97 bis 98° getrocknet, ein Mol. W. hartnäckig zurück, verliert aber auch dieses allmählich vollständig. DUNNINGTON u. SMITHER (*Am. Chem. J.* **19**, 227; *J. B.* **1897**, 140). Schmilzt in der Wärme zu einer öligen Flüssigkeit. MILLON. Schmilzt bei 44°, ORDWAY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **27**, 14; *J. B.* **1859**, 113); MYLIUS u. FUNK (*Ber.* **30**, (1897) 1720); TILDEN (*J. Chem. Soc.* **45**, 266; *J. B.* **1884**, 178); bei 42.31°. MORGAN u. OWEN (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1439; *C.-B.* **1907**, II, 1820). Bleibt etwas über seinen Schmp. erhitzt, bei gewöhnlicher Temp. fl. und zeigt dann D. 1.79. Beim Impfen mit einem Kristall erstarrt die Schmelze unter Wärmeentwicklung. ORDWAY. Schmelzwärme 33.49 cal. PICKERING. Gefrierpunktskonstante daher 59.41° für ein Mol. des gelösten Stoffes in 100 g $Ca(NO_3)_2.4H_2O$. MORGAN u. OWEN. Das geschmolzene Hydrat siedet bei 132° und setzt erst, wenn ein Drittel des W. verdampft ist, die

wasserfreie Verb. ab. ORDWAY. — Die Dampfspannung des Tetrahydrats beträgt 0.06 bis 0.07 des reinen Wassers, und zwar entweicht sämtliches Kristallwasser unter gleicher Tension. Ein zufällig erhaltenes Trihydrat zeigte jedoch für das erste Mol. W. die relative Tension 0.11, für die letzten beiden diejenige 0.04. MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* 19, (1886) 2875). — Geschmolzenes $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ von D. 1.7621 zeigt bei 12.3° für die Wasserstofflinie H_α den Brechungsexponenten 1.46436, für die Linie H_γ den Exponenten 1.48341; in einem solchen von D. 1.7252 bei 53.2° zeigen die gleichen Exponenten die Werte 1.45201 und 1.46813. Die brechende Kraft in ihrer Abhängigkeit von der Temp. läßt sich berechnen nach der Formel: $m = 0.255232 (1-0.000365 t)$. DAMIEN (*Wied. Ann. Beibl.* 5, 579; *J. B.* 1881, 111).

Enthielt 23.67% CaO; ber. 23.73%. MARIGNAC.

δ) *Mit 6 Mol.* H_2O. — Nach TILDEN (*J. Chem. Soc.* 45, 266; *J. B.* 1884, 178) soll dieses Hydrat, welches von anderen Forschern nicht erwähnt wird, bei 26.4° schmelzen.

ε) *Löslichkeit und Lösung.* — *Löslichkeit in Wasser und D. der Lsg.*: 100 T. W. von 0° lösen 84.2, POGGIALE; 93.1 T. $Ca(NO_3)_2$, MULDER (*Scheikunde Verhandel. Rotterdam* 1864, 109). Die Löslichkeitskurve für $Ca(OH)_2$ im System CaO, N_2O_5, H_2O bei 25° (Beginn derselben bei A, Ende bei E) zeigt bei Ggw. eines Ueberschusses von CaO drei Knickpunkte (B, C und D). Die den fünf Punkten entsprechenden Konzz. ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

	g CaO als $Ca(OH)_2$ pro 100 g H_2O	g $Ca(NO_3)_2$ pro 100 g H_2O
A	0.118	0.00
B	0.170	20.73
C	0.440	83.03
D	0.203	135.3
E	0.00	139.30

Bodenkörper sind: längs AB reines $Ca(OH)_2$; längs BC eine Reihe fester Lsgg. verschiedener Zus.; längs CD die Verb. $2CaO.N_2O_5.3.5H_2O$ (vgl. H, a); längs DE $Ca(NO_3)_2.4H_2O$. CAMERON u. ROBINSON (*J. Phys. Chem.* 11, 273; *C.-B.* 1907, II, 1481). — Die bei 18° gesättigte Lsg. besitzt D. 1.548; sie enthält 54.8% $Ca(NO_3)_2$ oder auf 100 g H_2O 121.2 g des Salzes, d. h. auf ein Mol. $Ca(NO_3)_2$ 7.4 Mol. H_2O. MYLIUS u. FUNK (*Ber.* 30, (1897) 1718). — $D.^{18}_{4}$ der ½ n-Lsg.: 1.0611. MAC GREGORY (*Wied. Ann.* 51, (1894) 128). — $D.^{17.5}$ der Lsg. bei einem Gehalt von

% $Ca(NO_3)_2$	1	5	10	15	20	25	30	35
D.	1.009	1.045	1.086	1.129	1.174	1.222	1.272	1.328

% $Ca(NO_3)_2$	40	45	50	55	60
D.	1.385	1.447	1.515	1.587	1.666

FRANZ (*J. prakt. Chem.* [2] 5, 274; *J. B.* 1872, 49). — Nach Berechnungen von GERLACH (*Z. anal. Chem.* 27, (1888) 282) beträgt bei

% $Ca(NO_3)_2$	10	20	30	40	50	60
$D.^{17.5}_{17.5}$ der Lsg.	1.076	1.163	1.261	1.368	1.483	1.605

Siede- u. Gefrierpunkt und Dampfdruck der Lsgg. — Die gesättigte Lsg., welche 351.2 T. $Ca(NO_3)_2$ auf 100 T. W. enthält, siedet bei 150°, LEGRAND, bei 152°, KREMERS. Sdp. verschiedener Lsgg. von g $Ca(NO_3)_2.2H_2O$ in 100 g H_2O nach GERLACH (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 413):

g der Verb.:	12	25.5	39.5	53.5	68.5	152.5	240	331.5
Sdp.:	101	102	103	104	105	110	115	120

g der Verb.:	443.5	607	877	1376	2614	10880	∞
Sdp.:	125	130	135	140	145	150	152

In A. ist die mol. Sdp.-Erhöhung in verd., nicht aber in konz. Lsgg. größer als die aus der Dissoziation zu berechnende. JONES u. GETMAN (*Am. Chem. J.* 32, 338; *C.-B.* 1904, II, 1446). — Dampfspannung der gesättigten Lsg. bei 20°: 9.3 mm. LESCOEUR (*Compt. rend.* 103, 1260; *J. B.*

1886, 151). Hierüber auch Wüllner (*Pogg.* **110**, (1860) 387); Waddell (*Chem. N.* **72**, (1895) 201). — Ueber Gefrierpunkte verd. Lsgg.: Arrhenius (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 496).

Die mol. Gefrierpunktserniedrigung zeigt ein Minimum in 0.21-n. Lsg.: $\varDelta_m$ der 3.32-n. Lsg. = 7.33°. Jones u. Getman (*Z. physik. Chem.* **49**, 385; *C.-B.* **1904**, II, 1068). Konstruiert man eine Kurve aus den Werten für die Gefrierpunktserniedrigung von verschiedenen konz. Lsgg. von $Ca(NO_3)_2$, so bildet dieselbe eine gekrümmte Linie, welche schwach aufwärts geneigt ist; sie wendet sich zuerst langsam nach oben, verläuft dann über eine beträchtliche Strecke fast gerade und neigt sich alsdann plötzlich schwach nach unten. Die Knickpunkte liegen bei 1.4 und 3.8%. Pickering (*Ber.* **25**, (1892) 1594). Derselbe gibt folgende Tabelle (im Auszug aus einer ausführlicheren):

Mol. $Ca(NO_3)_2$ auf 100 Mol. H_2O:	0.005	0.01	0.02	0.03	0.05	0.10
Depression in °:	0.0124	0.0270	0.0551	0.0811	0.1333	0.2623
Mol.-Depression in °:	2.48	2.70	2.76	2.70	2.666	2.623

Mol. $Ca(NO_3)_2$ auf 100 Mol. H_2O:	0.25	0.45	0.55
Depression in °:	0.6269	0.9897	0.3495
Mol.-Depression in °:	2.508	2.474	2.454

Erstarrungstemperatur wss. Lsgg.:

Gew.-% $Ca(NO_3)_2$:	5	10	15	20	25	30
Beginn der Erstarrung:	−1.1°	−2.3°	−4.2°	−6.5°	−9.3°	−12.9°

Der sich zuerst ausscheidende Körper ist in allen diesen Fällen Eis. Guthrie (*Phil. Mag.* [5] **1**, 354, 446; **2**, 211; *J. B.* **1876**, 55). Erstarrungspunkte nach Rüdorff (*Pogg.* **114**, 63; *J. B.* **1861**, 56):

g $Ca(NO_3)_2$ in 100 g W.:	1.42	5.02	6.99	11.12	11.86	14.92
Erstarrungstemp.:	−0.4°	−1.4°	−1.9°	−3.05°	−3.3°	−4.15°

Leitfähigkeit und Dissoziation. — Aequivalentleitfähigkeit der wss. Lsg. bei 18° (m = ½ $Ca(NO_3)_2$ im Liter) nach Mac Gregory:

m	0.0001	0.0002	0.0006	0.001	0.002	0.006	0.01	0.05	0.1
$k_m.18°$	1094.1	1084.5	1061.0	1050.5	1032.3	992.0	963.3	853.2	794.8

m	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
$k_m.10°$	634.2	536.4	409	315	246	189	141

In der Zusammenstellung von Kohlrausch u. Holborn (*Leitfähigkeit der Elektrolyte* 1898) ist die Aequivalentleitfähigkeit bei 18° folgendermaßen wiedergegeben:

Normalität:	0.0001	0.0002	0.0005	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05
$\varDelta$:	111.91	111.19	109.93	108.49	106.54	103.07	99.53	94.18	88.41

Normalität:	0.1	0.2	0.3	0.5
$\varDelta$:	82.48	75.94	65.70	55.86

Mol. Leitvermögen und der Dissoziationsgrad (α) *bei 0° nach* Jones u. Getman:

v:	0.24	0.30	0.35	0.48	0.60	0.96	2.40	4.81	9.61	23.81	∞
μ:	7.79	14.15	18.76	29.66	36.38	49.75	68.6	78.8	87.46	98.9	129.2
α:	6.0	10.9	14.5	23.0	28.2	38.5	53.1	61.0	67.7	76.5	

Ueber die Dissoziation in wss. Lsg.: Kümmell (*Z. Elektrochem.* **11**, 94; *C.-B.* **1905**, I, 712); Drucker (*Z. Elektrochem.* **11**, 211; *C.-B.* **1905**, I, 1294). — Leitfähigkeit in wss. Lsg. auch Arrhenius (*Recherches sur la conduct.*, *Stockholm* **1884**; *J. B.* **1885**, 260). —

Temp.-Koeffizient der Leitfähigkeit zwischen 18 und 26°: $\frac{\varDelta k}{k_{18}} = 0.0219$. Mac Gregory. Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit bei 25° bis 30° für v = 2: 2.38; für v = 1024: 4.88. Jones (*Am. Chem. J.* **35**, 445; *C.-B.* **1906**, I, 1813). — Ueber Leitfähigkeit in Gemischen von W. mit A. oder Methylalkohol: Jones u. Carroll (*Am. Chem. J.* **32**, (1904) 521; *C.-B.* **1905**, I, 578). Ueber die Leitfähigkeit der methylalkoholischen Lsg. bei Zusatz von Benzol, Toluol, Xylol und Terpentinöl: Holland (*Wied. Ann.* **50**, 261; *J. B.* **1893**, 187). Ueber Leitfähigkeit in Lsg. von Ge-

mischen von Aceton mit W., A. und Methylalkohol: JONES u. BINGHAM (*Am. Chem. J.* 34, (1905) 481; *C.-B.* 1906, I, 523).

Sonstige physikal. Eigenschaften der Lsg. — Ueber das Absorptionsspektrum der Lsg.: HARTLEY (*J. Chem. Soc.* 81, 556; *C.-B.* 1902, I, 1137). Ueber den Brechungsexponenten derselben: JONES u. GETMAN. — Ueber innere Reibung: WAGNER (*Z. physik. Chem.* 5, (1890) 31). — Die Wärmeausdehnung der Lsg. in 100 Mol. H_2O wird zwischen 0 und 60° ausgedrückt durch die Formel: $v_t = 1 + 0.0001719\,t + 0.000003531\,t^2$. TSCHERNAJ (*J. Chem. Soc.* 58, 318; *J. B.* 1890, 207).

Die Lsg. von 1 Mol. $Ca(NO_3)_2$ in:	10	15	25	50	100	200 Aeq. H_2O
zeigt bei 21.51° die spez. Wärme:	0.6255	0.6856	0.7597	0.8463	0.9116	0.9510
und die Mol. Wärme:	215.2	297.5	466.5	900	1789	3580

MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* 55, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, 410; *J. B.* 1876, 69).

Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln und von anderen Verbb. in der wss. Lösung. — Löslich in fl. NH_3. Diese Lsg. verhält sich gegen Lsgg. von NH_4-Salzen in fl. NH_3 folgendermaßen: NH_4Cl und NH_4Br gibt sofort einen Nd., NH_4J gibt keinen Nd.; $(NH_4)_2S$ einen weißen, welcher nicht sofort erscheint, $(NH_4)_2CrO_4$ gibt einen flockigen Nd., auch Ammoniumborat gibt einen Nd. FRANKLIN u. KRAUS (*Am. Chem. J.* 21, (1899) 1). — Die wss. Lsg. nimmt eine größere Menge NH_3 auf, als reines W., und zwar ist die Absorption um so stärker, je konzentrierter die Lsg. ist. Veränderungen des Druckes beeinflussen die Löslichkeit des NH_3 in gleicher Weise wie diejenige des NH_3 in reinem H_2O. 100 ccm a) einer Lsg., welche 28.38 g $Ca(NO_3)_2$, b) einer solchen, die 59.03 g $Ca(NO_3)_2$ enthält, absorbieren unter 760 mm Druck bei

Temp.:	0°	8°	16°	
a)	96.25	78.50	65.00	ccm NH_3
b)	104.50	84.75	70.50	ccm NH_3, während 100 ccm W.
unter gleichen Bedingungen	90.00	72.75	59.50	ccm NH_3 aufnehmen würden.

Bei freiwilligem Verdunsten der Lsg. bleibt das $Ca(NO_3)_2$ unverändert zurück. RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 1, (1874) 270). — Konz. HNO_3 fällt $Ca(NO_3)_2$ aus der wss. Lsg. in Form eines Kristallpulvers. MITSCHERLICH (*Pogg.* 18, (1830) 159). Nach RAWSON (*J. Soc. Chem. Ind.* 16, 113; *J. B.* 1897, 761) ist $Ca(NO_3)_2$ im Gegensatz zu Baryum- und Strontiumnitrat ll. in konz. HNO_3. — KOH und NaOH lösen sich in der gesättigten Lsg. von $Ca(NO_3)_2$, ohne daß sich $Ca(OH)_2$ ausscheidet; umgekehrt löst sich $Ca(OH)_2$ in konz. Lsgg. von KNO_3 oder $NaNO_3$. KARSTEN (*Philos. der Chem. Berlin* 1843, 178). — Ll. in Alkohol. Unl. in Methylal. EIDMANN (*Dissert. Giessen* 1899; *C.-B.* 1899, II, 1014).

J. *Nitrohydroxylamincalcium.* $CaN_2O_3.0.5H_2O$. — Durch doppelte Umsetzung zwischen Lsgg. eines Ca-Salzes und von $Na_2N_2O_3$ (vgl. Bd. II, 1, 300). Wl. in Wasser. Der Wassergehalt von 0.5 Mol. bezieht sich auf ein bei 125° getrocknetes Präparat. ANGELI u. ANGELICO (*Gazz. chim. ital.* 30, I, (1900) 593).

Calcium und Schwefel.

A. *Calciummonosulfid.* CaS. a) *Bildung und Darstellung.* Vgl. auch S. 194. — 1. Man leitet H_2S über glühendes CaO. BERZELIUS (*Schw.* 34, (1822) 12).

Hierbei entsteht ein Gemenge von ca. 4 Mol. CaS mit 3 Mol. CaO. SCHUMANN (*Ann.* **187**, 286; *J. B.* 1877, 205). — Leitet man über $Ca(OH)_2$ bei 60° H_2S, so nimmt das $Ca(OH)_2$ anfangs erheblich an Gewicht zu, ohne daß beträchtliche Mengen H_2O entweichen; später aber erfolgt wieder Gewichtsabnahme und es wird genau die theoretische Menge CaS erhalten. Bemerkenswert ist, daß die Rk. nur bei Ggw. geringer Wassermengen vor sich geht. VELEY (*J. Chem. Soc.* **47**, (1885) 482). — 3. Man erhitzt $Ca(SH)_2,6H_2O$ in einem Strom von wohl getrocknetem H_2S anfangs auf 65° dann auf 100°. Hierbei bildet das $Ca(SH)_2$ zuerst mit seinem Kristallwasser Ca(SH)(OH), welches dann nach: $Ca(SH)(OH) = CaS + H_2O$ zerfällt; infolge der Nebenreaktion: $Ca(SH)(OH) + H_2O = Ca(OH)_2 + H_2S$ enthält das so entstehende CaS jedoch noch etwa $^1/_5$ Mol. $Ca(OH)_2$, ferner, infolge unvermeidlicher Oxydation, sehr geringe Mengen von Polysulfid. DIVERS u. SHIMIDZU (*J. Chem. Soc.* **45**, (1884) 281). — 4. Beim Glühen von $CaSO_4$ mit S bilden sich teilweise CaS und SO_2, SESTINI (*Ber.* **7**, (1874) 1295); VIOLI (*Ber.* **10**, (1877) 293). — 5. Erhitzt man gefälltes $CaCO_3$ in einem mit CS_2-Dampf gesättigten Strome von CO_2, so bildet sich unter Entw. von S, CO und CO_2 in fast quantitativer Ausbeute CaS; 100 T. $CaSO_4$ gaben 73.66% des Reaktionsproduktes; (ber. für reines CaS 72.0%). SCHÖNE (*Pogg.* **112**, 194; *J. B.* 1861, 122). — 6. Man glüht $CaSO_4$ lebhaft im Kohletiegel oder im Gemenge mit $^1/_8$ seines Gew. an Kohle; hierbei erhält man 51.21 T. CaS; ber. 52.9 T. aus 100 T. $CaSO_4$. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **22**, (1823) 233; **24**, (1823) 275). Auch beim Glühen in CO, STAMMER (*Pogg.* **82**, (1851) 135), in feuchtem H oder in Wassergas wird $CaSO_4$ in CaS verwandelt; Ausbeute 52.56%; ber. 53.3%. UNGER (*Ann.* **67**, (1848) 95). — 7. Reduziert man $CaSO_4$ in der Hitze mit H, so werden $^6/_7$ in CaS, der Rest in CaO übergeführt. SCHUMANN. — 8. Glüht man CaO oder $CaCO_3$ mit einem halben Gew.-T. S im geschlossenen Tiegel, so erhält man ein Gemenge von 3 T. CaS und 1 T. $CaSO_4$, den *Schwefelkalk* oder die *Kalkschwefelleber*, *Cantons Phosphor*; vgl. hierüber S. 219, *Phosphoreszenz*. — 9. Beim Erhitzen gleicher Mol. Na_2S und $CaCO_3$ auf Rotglut entstehen CaS und Na_2CO_3. DUBRUNFAUT (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 346; *J. B.* **1864**, 767); SCHEURER-KESTNER (*Ann. Chim. Phys.* [4] **1**, 412; *J. B.* **1864**, 766).— 10. Durch Erhitzen von Ca mit Schwefel, vgl. S. 194. — Ein Polysulfid kann auf trockenem Wege nicht erhalten werden. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* **6**, (1817) 36). BERZELIUS. — Na_2S und K_2S fällen aus der wss. Lsg. von Ca-Verbb. $Ca(OH)_2$ unter B. von NaSH, bzw. KSH; diese sind in der Kälte ohne Einw., beim Kochen wirken sie nur insofern, als sie in Monosulfid übergehen. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [4] 7, 172; *J. B.* **1866**, 161). Vgl. $Ca(SH)_2$. — In kristallisiertem Zustande durch höchstens fünf Minuten langes Erhitzen von 100 g $CaSO_4$ und 28.3 g Kohle, welche mit etwas Terpentinöl angerieben sind, im elektrischen Ofen in einem Kohletiegel mittels 50 Volt und 1000 Amp. Der an den Wänden haftende Teil der M. ist mit Carbid untermengt. Auch durch Schmelzen von amorphem CaS im elektrischen Ofen erhält man in gleicher Weise die kristallisierte Form. MOURLOT (*Compt. rend.* **127**, (1898) 408; *Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 525).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — *Thermochemisches:* Bildungswärme: ($Ca(OH)_2$ verd., H_2S verd.): 7.8 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes*, 1877, 395; Ref. *Wied. Ann.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 133). (Ca,S,aq): 98.33 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem* [2] **19**, 1; *J. B.* **1878**, 99). — Ca + S (fest) = CaS (wasserfrei) + 92.00 Kal. CaS (wasserfrei) + 2HCl (gelöst) = $CaCl_2$ (gelöst) + H_2S (gelöst) + 26.30 Kal. CaO (wasserfrei) + H_2S (gasförm.) = CaS (wasserfrei) + H_2O (gasförm.) + 13.60 Kal. Lösungswärme für CaS: 4.10 Kal. — CaS + O (gasförm.) = CaO + S (fest bzw. gasförm.) 40.00 bzw. 37.40 Kal. CaS + O_4 (gasförm.) = $CaSO_4$ + 227.00 Kal. SABATIER (*Compt. rend.* **88**, 651; **89**, 44; *C.-B.* **1879**, 411; *J. B.* **1879**, 109).

Weißgelbliche oder rötliche, undurchsichtige M., zerreiblich, in der Weißglühhitze nicht schmelzbar, geruchlos, von hepatischem Geschmack. BERTHIER. Aus $Ca(OH)_2$ und H_2S frisch bereitet bildet es ein weißes Pulver, das stark nach H_2S riecht und beim Befeuchten hellgelb wird,

wahrscheinlich infolge von B. von Oxydationsprodukten. Veley. Das geschmolzene CaS bildet nach dem Erstarren eine glänzende M., welche reguläre Würfel, D.[15] 2.8 enthält. D.[15] des amorphen 2.25. Mourlot.

Phosphoreszenz. — Das nach 7) dargestellte, unreine Sulfid phosphoresziert nach der Bestrahlung im Dunkeln. Vgl. BaS, S. 35 und SrS, S. 144. — Ueber die Darst. solcher Leuchtsteine vgl. die alten Angaben von Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* [3] **22**, (1848) 244); Forster (*Pogg.* **133**, (1865) 228; auch 5 Aufl. dieses Handb. Bd. 1, S. 180); Vanino (*Die künstlichen Leuchtsteine, Heidelberg* **1906**). — Chemisch reines CaS zeigt die Phosphoreszenz nicht. Wahrscheinlich wird dieselbe durch Mithilfe sehr geringer Mengen von Verunreinigungen hervorgerufen. Verneuil (*Compt. rend.* **103**, 600; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, 302; *J. B.* **1886**, 395). Chemisch reines CaS phosphoresziert nur sehr schwach. Zur Erregung der Phosphoreszenz scheinen gewisse Alkalien notwendig zu sein: bei Zufügung von etwas Na-Salz erhält man nämlich ein starkes, grünes Licht; Mn- oder Bi-Verbb. als alleiniger Zusatz bewirken nur schwache Phosphoreszenz, fügt man aber außerdem noch Na-Salz hinzu, so bewirken sie gelbe oder blaue Phosphoreszenz. Kalium vermag das Na nicht zu vertreten sondern ist so gut wie wirkungslos, Li dagegen wirkt wie Na. Auch Rb ruft Phosphoreszenz hervor und zwar solche von feuerroter Farbe. Becquerel (*Compt. rend.* **107**, 892; *J. B.* **1888**, 553). Nach Klatt u. Lenard (*Wied. Ann.* **38**, 90; *J. B.* **1889**, 321) ist die Phosphoreszenz das Prod. von drei Faktoren: 1) CaS; 2) Mn, Cu oder Bi; 3) bei den künstlichen Leuchtsteinen ein für sich allein wirkungsloser Zusatz von Alkalisulfat. — Vorteilhaft benutzt man zur Darstellung von Leuchtfarben den Kalk der Muschel Hypopus vulgaris, indem man denselben mit Schwefel und Stärke glüht. Zusatz verschiedener Metallsulfide vermag die Phosphoreszenz zu verändern und zu verstärken. So wird die grünliche Phosphoreszenz des ohne weiteren Zusatz erhaltenen Prod. durch Zusatz von Bi-Salz in Violett umgewandelt, durch Zusatz von $^1/_{1000}$ der Sulfide des Sb, Cd, Hg, Sn, Cu, Pt, Ur, Zn und Mo zwischen Gelbgrün und Bläulichgrün variiert, ohne daß sich dabei die Intensität ändert. Das MnS ruft eine lebhaft orangegelbe Nuance hervor, die Sulfide des Co, Ni, Fe und Ag dagegen vermindern die Phosphoreszenz merklich. Ein Zusatz von Pb wirkt je nach der Menge verschieden: in geringer Menge vermindert sich die Phosphoreszenz und wird gelblichweiß, bei Zusatz größerer Mengen tritt das Gelb noch mehr hervor und bei weiterer Vermehrung wird die Farbe orange gleich der durch Zusatz von MnS zu erzielenden. Verneuil (*Compt. rend.* **103**, 600; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, 302; *J. B.* **1886**, 395). Ein violett phosphoreszierendes Prod. entsteht durch Glühen von 100 T. Muschelkalk, 30 T. S und 0.02 T Wismutnitrit. Verneuil (*Compt. rend.* **104**, 501; *Bull. soc. chim.* [2] **47**, 739; *J. B.* **1887**, 353). Ggw. von Mn verleiht dem CaS eine orangefarbene Phosphoreszenz. Auch Li_2CO_3, Bi, Sb und verschiedene Metallsulfide verändern Intensität und Qualität des ausgestrahlten Lichtes. Becquerel (*Compt. rend.* **103**, 1098; *J. B.* **1886**, 395).

Manganhaltige Ca-Verbindungen, nicht nur Sulfid, sondern auch Selenid, Sulfat, Oxyd, Karbonat und viele andere Verbb. zeigen ein Optimum der Phosphoreszenz bei einer Konzentration von 1 Mn : 254 Ca; die Phosphoreszenzfarbe, welche bei diesen Verbb. ganz verschieden ist, scheint vom Mol.-Gew. der Ca-Verb. abzuhängen, derart, daß in ähnlichen Verbb mit wachsendem Mol.-Gew. die Wellenlängen der emittierten Banden abnehmen und die Phosphoreszenzfarbe von Rot zu Violett übergeht. Bruninghaus (*Compt. rend.* **144**, 1040; *C.-B.* **1907**, II, 285). — Untersucht man die Phosphoreszenz nicht während der Erregung, sondern nach dauerndem Phosphoreszieren, so findet man das Optimum bei verschiedenem Gehalt von Beimengungen, je nach der Art, in welcher die Erregung stattfindet. De Kowalski u. Garnier (*Compt. rend.* **145**, 391; *C.-B.* **1907**, II, 1381). Das Optimum der Phosphoreszenz bei Zusatz von Mn-Salzen liegt bei einem Gehalt von 0.5 Mn auf 100 Ca, und zwar ist es gleichgültig, welches Salz des Mn als Zusatz benutzt wurde. Bruninghaus (*Compt. rend.* **144**, 839; *C.-B.* **1907**, I, 1722). Das Maximum der Phosphoreszenz wird erreicht bei einem Gehalt von zwei At. Bi auf 100000 At. Ca. Ein solches Sulfid phosphoresziert noch nach einmonatlichem Aufbewahren im Dunkeln. Es phosphoresziert in der Kälte schwächer, aber länger als in der Wärme. Rotes Licht wirkt wie Wärme entladend. De Visser (*Rec. trav. chim. Pays Bas* **20**, 435; *C.-B.* **1902**, I, 553). Völlig alkalifreies CaS phosphoresziert auch bei Ggw. von Bi nicht. Das Maximum der Phosphoreszenz wird erreicht bei einem Gehalt von 800 At. Ca auf 1 At. Na. Das Maximum der durch Beigabe von Bi hervorgerufenen Phosphoreszenz ist von der Menge des vorhandenen Na unabhängig. De Visser (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **22**, 133; *C.-B.* **1903**, II, 235). Ueber die Wirkung von Zusätzen

auf die Phosphoreszenz: LENARD u. KLATT (*Ann. Phys.* [4] 15, 225, 633; *C.-B.* **1904**, II, 1532; **1905**, I, 333); WAENTIG (*Z. physik. Chem.* 51, 435; *C.-B.* **1905**, I, 1356); VANINO u. GANS (*J. prakt. Chem.* [2] 73, 446; *C.-B.* **1906**, II, 4).

In der „leuchtenden Materie" von Balmain scheint eine niedere Oxyverb. des CaS vorzuliegen. Die chemisch wirksamen Strahlen wirken erregend auf die Phosphoreszenz, während rotes, gelbes und grünes Licht auslöschend wirkt. Ziemlich starke Erwärmung verursacht helles, aber kurzes Aufleuchten, worauf die Leuchtkraft verschwindet und erst nach abermaligem Belichten wieder auftritt. DREHER (*Chem. Ztg.* **1881**, 726; *J. B.* **1881**, 132). — Die Phosphoreszenz hält bei —15° länger an als bei 20°; durch Erwärmung auf 40° wird sie zum Verschwinden gebracht. Während der Insolation findet keine Phosphoreszenz statt. DREHER (*Wied. Ann. Beibl.* 6, 685; *J. B.* **1882**, 190). — Belichtetes CaS phosphoresziert nicht, wenn es auf — 100° abgekühlt wird; beim Ansteigen der Temp. beginnt die Phosphoreszenz von neuem. PICTET u. ALTSCHUL (*Z. physik. Chem.* 15, 386; *J. B.* **1894**, 190). Die Phosphoreszenz erlischt in fl. Luft, tritt aber nachher wieder ungeschwächt oder sogar verstärkt auf; bei der Temp. der fl. Luft belichtetes CaS phosphoresziert nach dem Erwärmen ebenso stark als bei gewöhnlicher Temp. belichtetes. LE ROUX (*Compt. rend.* 140, 84, 239; *C.-B.* **1905**, I, 493, 652).

WIEDEMANN (*Wied. Ann. Beibl.* 15, 281; *J. B.* **1891**, 354), führt die Phosphoreszenz auf eine chemische Umlagerung zurück. Nach DE VISSER rührt die Phosphoreszenz von einer Wiedervereinigung der in Elektronen gespaltenen Schwermetallbeimengungen zu Atomen her. — Belichtung durch diffuses Licht regt die Phosphoreszenz stärker an als Sonnenlicht. MOURELO (*Compt. rend.* 128, 557; *C.-B.* 1899, I, 821). — In einem ungleichförmigen magnetischen Felde wird die Lumineszenz stärker sichtbar. GUTTON (*Compt. rend.* 138, 268; *C.-B.* **1904**, I, 629). — Vergleich der Phosphoreszenz des CaS mit derjenigen der Sidotblende: JORISSEN u. RINGER (*Ber.* **37**, (1904) 3983). — Phosphoreszenzspektrum des CaS: ABNEY (*Phil. Mag.* [5] 13, 212; *J. B.* **1882**, 190); LOMMEL (*Wied. Ann.* 30, 47; *J. B.* **1887**, 354). KLATT u. LENARD (*Wied. Ann.* 38, 90; *J. B.* **1889**, 321); dieselben führen die Spektrallinien auf die Beimengungen zurück. — Ueber die Beziehung der Lumineszenz eines $CaS\text{-}Bi_2S_3$-Gemisches zur Radioaktivität: ARMSTRONG u. LOWRY (*Proc. Roy. Soc.* 72, 258; *C.-B.* **1903**, II, 1159). — Ueber das Flimmern eines CaS-Schirmes unter dem Einfluß von Radiumstrahlen: BECQUEREL (*Compt. rend.* 137, 629; *C.-B.* **1904**, I, 6). — Ueber das Verhalten in n-Strahlen: LÉPINAY (*Compt. rend.* 138, 798; *C.-B.* **1904**, I, 1239). BICHAT (*Compt. rend.* 139, 254; *C.-B.* **1904**, II, 632). — Fluoresziert in Röntgen- und Becquerelstrahlen. BARY (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). Ueber die Kathodolumineszenz des CaS, welche durch Mn-Verbindungen stark angeregt wird: WIEDEMANN u. SCHMIDT (*Wied. Ann.* **54**, 604; *Z. physik. Chem.* **18**, 529; *J. B.* **1895**, 275).

c) *Chemisches Verhalten.* — Speziell für das *kristallisierte* gibt MOURLOT folgende Eigenschaften an: Wird durch H nicht reduziert; Fl reagiert in der Kälte unter Erglühen; O verwandelt beim Erhitzen quantitativ in $CaSO_4$; H_2O liefert beim Erhitzen schnell $Ca(SH)_2$ und $Ca(OH)_2$ (Unterschied vom amorphen CaS); C gibt beim Erhitzen im elektrischen Ofen sehr leicht CaC_2. MOURLOT. — Für *amorphes* CaS gelten folgende Angaben: Durch Rösten fast unveränderlich. BERTHIER. Unveränderlich in trockenem CO_2. KOLB (*Bull. soc. chim.* [2] 6, 11; *J. B.* **1866**, 849). Das durch Reduktion von $CaSO_4$ mit H erhaltene CaS absorbiert sehr leicht O aus der Luft unter B. von CaS_2O_3, auch wird es durch CO_2 bei Glühhitze langsam unter B. von CO oxydiert. UNGER. NaOH bildet bei starker Glühhitze Na_2S und CaO. KYNASTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 2, 155; *J. B.* **1859**, 152; KOLB. Beim Erhitzen im Dampfe von PCl_3 oder PCl_5 findet unter Erglühen B. von $CaCl_2$ und Phosphorsulfid statt. BAUDRIMONT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, (1864) 19). — Unl. in Methylal. EIDMANN.

Verhalten gegen H_2O. — Entwickelt beim Glühen im Wasserdampf H_2S und hinterläßt CaO. LAUTH (*Bull. soc. chim.* 5, 249; *J. B.* 1863, 189). Dem CaO ist eine geringe Menge von $CaSO_4$ beigemischt. SCHUMANN. — Kocht man CaS mit einer großen Menge W., welche man häufig erneuert, so zerfällt es in eine Lsg. von $Ca(SH)_2$ und einen festen Rückstand von $Ca(OH)_2$, welchem noch etwas CaS beigemengt bleibt. H. ROSE (*Pogg.* 55, (1842) 433). Dabei entwickelt sich anhaltend H_2S. PELOUZE. Das nach 3) Dargestellte ist infolge seiner feinen Verteilung in W. leicht löslich. DIVERS u. SHIMIDZU. — 1 T. CaS löst sich in 500 T H_2O vollständig; bei Anwendung geringerer Mengen H_2O geht $Ca(SH)_2$ in Lsg. und $Ca(OH)_2$ bleibt zurück; daß die Zers. in CaO und H_2S durch große Mengen W. vollständig ist ergibt sich aus dem Verhalten gegen Nitroprussidnatrium. Lsgg., welche im Liter enthalten:

mg CaS:	64.3	37.5	32.1	26.5	22.4	18.7

werden durch Nitroprussidnatrium gefärbt: purpurn, violett, langsam, schließlich schwach violett, nicht, während noch Zusatz von wss. $Ca(OH)_2$, welches die Zers. durch W. verhindert, selbst Lsgg., welche nur 2.4 mg CaS im Liter enthalten, noch die purpurne Färbung zeigen. BÉCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* [4] 16, 222; *J. B.* 1868, 158); vgl. auch $Ca(SH)_2$. — Bei gewöhnlicher Temp. löst oder zersetzt W. nur sehr wenig CaS, mehr in der Wärme oder bei längerer Berührung. KOLB; PELOUZE. In 1 l W. lösen sich in 48 Stunden bei

Temp.:	10°	18°	40°	60°	90°
g CaS:	0.15	0.23	0.30	0.48	0.33;

nach zweistündigem Kochen löst 1 l W. 0.27 g CaS; nach zweitägigem Kochen ist eine starke Zers. eingetreten. KOLB (*Ann. Chim. Phys.* [4] 7, (1866) 126; 8, (1866) 150).

Verhalten gegen wss. Lösungen. — Durch NaCl wird die Löslichkeit des CaS in H_2O bei 10° bis 60° anscheinend etwas vermindert, durch Na_2SO_4 etwas vermehrt; wss. $Ca(OH)_2$ löst bei 14° die gleiche Menge wie reines Wasser, bei 60° löst es 0.18 g CaS; Kalkmilch löst bei 60° 0.55 g CaS. W., welches im Liter 3 bis 79 g Na_2O enthält, löst bei 10° nur Spuren von CaS, bei 40° bis 60° oder beim Kochen werden reichliche Mengen von Na_2S gebildet, um so mehr, je konzentrierter die Lsg. ist. KOLB. — Durch wss. Na_2CO_3 wird CaS nicht zers., GOSSAGE (*Chem. N.* 1862, 269; *Wagners Jahresber.* 1863, 244); Na_2CO_3 zers. kaum, wenn es in wss. Lsg., wohl aber, wenn es in stark verd. Lsg. angewandt wird, besonders bei längerer Einw. und bei höherer Temp.; NaOH oder $Ca(OH)_2$, welche gleichzeitig anwesend sind, verhindern oder schwächen die Zers. des CaS durch Na_2CO_3. KOLB. — Ueber Löslichkeit in Zuckerlsgg.: STOLLE (*Z. Ver. f. Rübenzuckerind.* 1900, 321; *C.-B.* 1900, I, 1044). — Verhalten gegen W. und Schwefel vgl. CaS_4 und CaS_5. — Wasserhaltiges CaS scheint nicht zu existieren. H. ROSE.

Kristallisiert.		MOURLOT.
Ca	55.55	55.20
S	44.45	44.10
CaS	100.00	99.30

B. *Calciumtetrasulfid.* CaS_4. — Kocht man CaS mit W. und 3 At. S, so löst es sich unter B. von CaS_4; andere Prodd. entstehen hierbei nicht. Verwendet man hierbei weniger als die ber. Menge S, so zersetzt sich der Ueberschuß des CaS mit dem sd. W. genau wie bei Abwesenheit von S in $Ca(OH)_2$ und $Ca(SH)_2$, welches letztere sich bei genügender Konzentration mit dem CaS_4 zu Kristallen von $4CaO.CaS_4.18H_2O$, (vgl. E, d), vereinigen kann. CaS_2 oder CaS_3 entsteht hierbei keinesfalls. Die Menge des sich ausscheidenden $Ca(OH)_2$ ist der theoretisch zu erwartenden sehr nahe. SCHÖNE (*Pogg.* 112, 194; 117, 73; *J. B.* 1861, 122; 1862, 128). Nach DIVERS u. SHIMIDZU, vgl. Verb. C., existiert sogar auch CaS_4 nicht, sondern es bildet sich stets CaS_5.

C. *Calciumpentasulfid.* CaS_5. — Löst man gepulverten S in einer mäßig konz. Lsg. von $Ca(SH)_2$, so fällt die Temp. bei gewöhnlicher Temp. um 2° bis 3°. Auf dem Wasserbade entwickelt sich hierbei H_2S und es bildet

sich CaS_5; auch wenn nicht genügend S vorhanden ist, bildet sich kein anderes Polysulfid. (Vgl. Verb. B.) Die Rk. ist jedoch reversibel, da eine gelbe Lsg. von CaS_5 beim Einleiten von H_2S vollständig farblos wird, wobei vielleicht intermediär H_2S_5 entsteht. DIVERS u. SHIMIDZU (*J. Chem. Soc.* 45, (1884) 282). — Man kocht in W. verteiltes CaS längere Zeit mit überschüssigem S und filtriert; statt des CaS kann man auch $Ca(OH)_2$ anwenden, doch entsteht dann gleichzeitig CaS_2O_3 und bei Ueberschuß des $Ca(OH)_2$ auch Oxysulfid. — Das rotbraune, bei Verdünnung rotgelbe Filtrat hinterläßt beim Verdunsten im Vakuum eine amorphe, gelbe M., welche in W. und in A. löslich ist und beim Erhitzen unter Verlust von S in CaS übergeht. BERZELIUS (*Schw.* 34, (1822) 12; *Pogg.* 6, (1826) 442). Durch Einengen erhält man keine Kristalle; infolge der zersetzenden Wirkung des W. entsteht beim Abdampfen nur ein Gemenge von $Ca(OH)_2$, CaS und Schwefel. SCHÖNE (*Pogg.* 117, 73; *J. B.* 1862, 128).

D. *Calciumhydrosulfid.* $Ca(SH)_2,6H_2O$. a) *Bildung und Darstellung.* — Ueber B. durch Zers. von CaS mit W. vgl. bei CaS. — Leitet man H_2S durch W., in welchem $Ca(OH)_2$ oder CaS suspendiert ist, bis die Absorption beendet ist, so erhält man eine Lsg. von $Ca(SH)_2$. BERZELIUS (*Pogg.* 6, (1824) 442). Fügt man zu Lsgg. von H_2S in W. zuerst $Ca(OH)_2$ und leitet dann wieder H_2S ein, so wird soviel des letzteren absorbiert, als zu erwarten ist, wenn die B. von $Ca(SH)_2$ quantitativ erfolgt. VELEY (*J. Chem. Soc.* 45, (1885) 485). Ueberschüssiges $Ca(OH)_2$ bleibt ungelöst, ohne in CaS überzugehen, wenn die Lsg. einen Gehalt von 70 g $Ca(SH)_2$ im Liter erreicht hat; bei Anwendung von „Zuckerkalk" oder von CaS lassen sich auch konzentriertere Lsgg. erhalten. PELOUZE (*Compt. rend.* 62, 108; *J. B.* 1866, 161). Die B. des $Ca(SH)_2$ erfolgt nur in dem Maße, als es in Lsg. gehen kann; ist die Menge des W. zur völligen Lsg. ungenügend, so verwandelt sich das ungelöst bleibende CaS nicht in $Ca(SH)_2$. Deshalb erhält man auch beim Ueberleiten von überschüssigem H_2S über $Ca(OH)_2$ nur CaS und geringe Mengen von $Ca(SH)_2$, welche sich in dem bei der Rk. frei werdenden W. lösen. Aus dem gleichen Grunde entwickelt $CaCl_2$ aus konz. Lsgg. von KSH reichliche Mengen von H_2S unter Fällung eines schleimigen Nd., während verd. Lsgg. sich ohne Fällung vermischen lassen. BERZELIUS. — Auch beim Einleiten von H_2S in eine wss. Suspension von $CaCO_3$ erhält man eine alkal. Fl., welche $Ca(SH)_2$ neben $Ca(HCO_3)_2$ und freiem H_2S enthält. BÉCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* [4] 16, (1869) 222). — Kristallisiertes $Ca(SH)_2$ ist infolge der großen Löslichkeit schwierig zu erhalten. Zur Darst. trägt man 1 T. aus $CaCO_3$ erbranntes CaO in 4 T. W. ein und preßt durch die sehr dicke M. einen Strom von getrocknetem H_2S, wobei unter starker Erhitzung Lsg. erfolgt; alsdann fügt man neue Menge von CaO hinzu, leitet abermals H_2S ein, wobei das CaO sich häufig in eine schleimige, manchmal auch in eine kristallinische M. verwandelt; in letzterem Falle ist die Lsg. schwierig. Man trägt nun so lange CaO ein, als dasselbe noch durch H_2S gelöst wird, ev. in Form einer Milch; jedoch ist es vorteilhaft, zuerst möglichst geringe Mengen von W. zuzufügen. Das Verfahren dauert mehrere Tage. Schließlich dekantiert man von ungelöst gebliebenem ab und bringt die Lsg. in eine Kältemischung, wo sie kristallinisch erstarrt. Das CO_2 der Luft ist während des ganzen Prozesses auszuschließen; wegen der großen Zerfließlichkeit ist auch die Entfernung der Mutterlauge schwierig. Man kann einen Teil derselben dekantieren, auch kann man sie durch Centrifugieren entfernen und die Kristalle durch Ueberleiten von trockenem H_2S weiter trocknen. Diese Operationen müssen aber stets bei sehr niedriger Temp. ausgeführt werden. DIVERS u. SHIMIDZU (*J. Chem. Soc.* 45, (1884) 270).

b) *Eigenschaften.* — Bildungswärme $(Ca,S_2,H_2.aq)$: 115.36 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 19, 1; *J. B.* 1878, 99). — Farblose, prismatische Kristalle. Schmilzt schon bei geringer Erhöhung der Temp. in seinem Kristallwasser.

Löst sich bereits in 1/4 seines Gewichts W., desgl. sehr leicht in Alkohol; setzt man zu 10 ccm einer Lsg., welche in Eis erstarren würde, nur 4 oder 5 Tropfen W., so wird die Kristallisation vollständig verhindert. Dagegen gibt die gesättigte Lsg. an trockenen H_2S nur äußerst geringe Mengen W. ab. — $D.^{23}$ einer Lsg., welche 32 % wasserfreies $Ca(SH)_2$ enthält: 1.255; $D.^{23.5}$ einer solchen mit 37.5 % $Ca(SH)_2$: 1.310. Die Lsg. ist farblos und nicht dickflüssiger, als andere konz. Salzlsgg. DIVERS u. SHIMIDZU. — Die Lsg. schmeckt scharf, bitter und hepatisch, reagiert alkal. und wirkt schwach ätzend. Beim Verdunsten im Vakuum oder in einer Atmosphäre von H entwickelt sie H_2S, setzt nadelförmige Kristalle ab und bläht sich, wenn fast zur Trockne verdampft, unter Entwicklung von H_2S auf; der Rückstand besteht aus CaS. BERZELIUS. Beim Verdampfen in einem lufthaltigen Gefäß liefert sie H_2S und einen Nd. von $4CaO,CaS_4,18H_2O$; vgl E, d). H. ROSE. — Durch $Ca(OH)_2$ wird sie nicht in CaS verwandelt. PELOUZE. — Ueber die technische Bedeutung der Einw. von CO_2 auf $Ca(SH)_2$ vgl. BERL u. RITTENER (*Z. angew. Chem.* **20**, 1637; *C.-B.* **1907**, II, 1942).

Die Analysendaten, welche sich im Auszuge schlecht wiedergeben lassen, zeigten das Verhältnis Ca : S = 1 : 2 und wiesen auf einen Gehalt von 6 Mol. H_2O hin. DIVERS u. SHIMIDZU.

E. *Calciumoxysulfid.* — CaS vereinigt sich beim Glühen mit CaO nicht. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, (1866) 294). Auch in den Sodarückständen der LEBLANC'schen Sodadarstellung ist, entgegen früheren Angaben von DUMAS, UNGER u. A. kein Oxysulfid enthalten; vielmehr verhält sich dieser Rückstand, der allerdings andere Eigenschaften zeigt als reines CaS und reines $Ca(OH)_2$, gegen Na_2CO_3 doch genau wie ein Gemenge beider. PELOUZE. Vgl. hierüber besonders Bd. II, 1, S. 429. — Nach KOPP (*Compt. rend.* **61**, 796; *J. B.* **1865**, 778) soll sich CaS und $Ca(OH)_2$ unter W. zu Oxysulfid verbinden.

a) $Ca(SH)(OH),3H_2O$. — Man leitet einen Strom von H durch eine konz. Lsg. von $Ca(SH)_2$, welche dabei Kristalle von $Ca(OH)(SH)$ abscheidet. Auch die trockenen Kristalle von $Ca(SH)_2$ zerfließen bei gewöhnlicher Temp. unter Abgabe von H_2S und B. von $Ca(SH)(OH),3H_2O$. DIVERS u. SHIMIDZU (*J. Chem. Soc.* **45**, (1884) 276). — Farblose, vierseitige Prismen, meist äußerst dünne Nadeln; bei langsamer B. sternförmige Gruppen. Bleibt bei schnellem Trocknen unverändert, wird aber bald undurchsichtig, wobei es jedoch noch seinen Glanz behält. Wird an der Luft allmählich gelb unter Abgabe von H_2S und Aufnahme von O; absorbiert auch CO_2, jedoch nicht sehr schnell. Wird durch W. zersetzt in $Ca(SH)_2$, welches gelöst wird und $Ca(OH)_2$, welches ausfällt; in Lsg. von $Ca(SH)_2$ ist es bei mäßiger Konzentration unl.; A. löst nicht und zersetzt langsamer als W. in $Ca(OH)_2$ und sich lösendes $Ca(SH)_2$. H_2S führt in $Ca(SO)_2$ über. DIVERS u. SHIMIDZU.

		DIVERS u. SHIMIDZU.	
Ca	27.78	27.48	27.85
S	22.22	21.49	22.05
H_2O	50.00		
$Ca(SH)(OH),3H_2O$	100.00		

b) $4Ca(OH)_2,3H_2S$. — Man läßt eine Mischung von trockenem H und H_2S über $Ca(OH)_2$ streichen, bis keine Gewichtsänderung mehr vor sich geht. Graues Pulver, das im Leuchtgasstrom bei 200° H_2O und H_2S verliert und einen Rückstand der Zus $2Ca(OH)_2,2(CaO,H_2S)$ hinterläßt; dieser gibt bei abermaliger Temperatursteigerung wiederum H_2O ab und hinterläßt eine gelblichweiße Substanz der Zus. $2Ca(OH)_2.(CaO,H_2S),CaS$. Bei Rotglühhitze endlich entweichen nochmals 2 Mol. H_2O unter Hinterlassung eines Körpers $2CaO,(CaO,H_2S),CaS$. Dieser verglimmt beim Erhitzen an der Luft und verbrennt wie Zunder zu $CaSO_4$. Die Körper zeigen nach B. und Zus. gewisse Analogie zum Chlorkalk. FOLKARD (*Chem. N.* **49**, 258; *J. B.* **1884**, 383). — Nach VELEY (*J. Chem. Soc.* **47**, (1885) 486) sind die von FOLKARD erhaltenen Substanzen keine chemischen Individuen, sondern nur Mischungen, da H_2S und $Ca(OH)_2$ quantitativ unter B. von CaS reagieren.

c) $2CaO,CaS_3$. *Mit* 10 *oder* 11 *Mol.* H_2O. *Herschell's Kristalle.* — 1. Man kocht 3 T. $Ca(OH)_2$ mit 1 T. S und 20 T. W. eine Stunde lang, läßt das Filtrat

bei Luftabschluß erkalten, indem man ein Stück $Ca(OH)_2$ in die Fl. einlegt, wäscht die angeschossenen Kristalle mit k. W. und trocknet sie im Vakuum über konz. H_2SO_4. HERSCHELL (*Edinb. phil. J.* **1**, 1; *Ann. Chim. Phys.* **14**, (1820) 353). Die Mutterlauge liefert bei nochmaligem Kochen mit $Ca(OH)_2$ abermals Kristalle des Oxysulfides, welche sich jedoch nur bei Anwesenheit von CaS_2O_3 bilden und nur auf $Ca(OH)_2$ anwachsen. SCHÖNE (*Pogg.* **117**, 77; *J. B.* **1862**, 128). — 2. Man kocht in einem bedeckten, eisernen Gefäß 6 Stunden lang 50 g Schwefelblumen mit 100 g $Ca(OH)_2$ und zwei l W., dampft dann schnell auf $^1/_2$ l ein und filtriert heiß in ein verschließbares Gefäß, das zur Vermeidung von Oxydation bis zum Rande gefüllt sein muß. Nach 8 bis 14-tägigem Stehen bei Winterkälte hat sich die Verb. unter teilweiser Entfärbung der Fl. abgeschieden. Die Kristalle werden mit Hilfe der Mutterlauge herausgespült, nicht mit W. gewaschen, wobei sie Zers. erleiden würden, sondern nur zwischen Papier abgepreßt. GEUTHER (*Ann.* **224**, (1884) 178).

Orangefarbene, vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, von ätzend bitterem, hepatischem Geschmack. HERSCHELL. Entweder strohgelb oder dichroitisch, orangefarben mit violettem Flächenschein. Sehr zerbrechlich. Verwittert bei Sommertemperatur allmählich über H_2SO_4, ist aber im geschlossenen Gefäße gut haltbar. Beim Erhitzen auf 100° entwickelt sich W. und H_2S, bei stärkerem Erhitzen sublimiert S, der Rückstand wird weiß, in W. fast unl. und alkalisch reagierend. Er löst sich in HCl und gibt mit $BaCl_2$ nur wenig $BaSO_4$. GEUTHER. — W. zieht CaS_4 (vgl. unten) aus und hinterläßt $Ca(OH)_2$; absol. A. verändert die Kristalle nicht. Säuren zersetzen unter Entwicklung von H_2S. HERSCHELL, SCHÖNE. Beim Uebergießen mit verd. HCl scheidet sich außerdem weicher, braungelber S aus; benutzt man aber konz. HCl, so entweicht fast kein H_2S, sondern man erhält fast farbloses H_2S_3 (?). GEUTHER. — Der wss. Auszug entwickelt mit $MnSO_4$ keinen H_2S, mit einer chlorwasserstoffsauren Lsg. von As_2O_3 kein SO_2. SCHÖNE. Er enthält nur unbedeutende Mengen von H_2SO_4 und kein Hyposulfit. GEUTHER.

	Berechnet von GEUTHER.		GEUTHER.		SCHÖNE.	HERSCHELL.
	$Ca_4S_3O_3.10H_2O$	$Ca_4S_3O_3.11H_2O$				
Ca	28.0	26.9	27.5	27.8	29.20	30.62
O	7.5	7.1				
S	22.4	24.6	21.1	21.3	22.41	
H_2O	42.1	44.4	45.5	44.8		
	100.0	100.0				
Monosulfidschwefel	7.2	6.8	6.5	6.7	5.63	
Polysulfidschwefel	14.4	13.7	14.6	14.6	16.43	16.39
Gesamtschwefel	21.6	20.5	21.1	21.3	21.76	

SCHÖNE hatte die Formel $3CaO.CaS_4.12H_2O$ aufgestellt, welche 29.35 % Ca, 8.33 % O, 23.19 % S, 32.13 % H_2O, 5.83 % Mono- und 17.4 % Polysulfidschwefel erfordert. Seine Resultate sind mangelhaft, da er die Sbst. mit etwas k. W. ausgewaschen hatte, wobei sie bereits Zers. erleidet, auch sonst sind seine Analysen nicht einwandsfrei. GEUTHER.

d) $4CaO.CaS_4.18H_2O$ (SCHÖNE), oder $3CaO.CaS_3$, 14 *bzw.* $15H_2O$ (GEUTHER). — *Buchner's Kristalle.* — Von BUCHNER (*Schw.* **16**, (1816) 397); BUCHHOLZ u. BRANDES (*Schw.* **22**, (1818) 43) durch Zers. von „Schwefelkalk“, vgl. S. 218 mit einer ungenügenden Menge von Essigsäure oder HCl und Stehenlassen der Fl. unter Luftabschluß erhalten. — Entsteht bei der Digestion von CaS_4 mit $Ca(OH)_2$ und $Ca(SH)_2$; die Ggw. des letzteren ist notwendig. SCHÖNE (*Pogg.* **117**, 82; *J. B.* **1862**, 128). — 1. Man kocht 2 T. CaS_4 mit 1 T. S und 20 T. W. eine halbe Stunde lang und läßt die Fl. unfiltriert bei Luftabschluß bis zur Kristallisation stehen.

SCHÖNE. — 1. Man bereitet durch Einleiten von H_2S in Kalkmilch eine Lsg. von $Ca(SH)_2$, läßt dieselbe bei Luftzutritt einige Zeit lang stehen, engt ein, wobei große Mengen von H_2S entweichen, und läßt kristallisieren, ohne das ausgeschiedene $Ca(OH)_2$ zu entfernen. H. ROSE (*Pogg.* 55, (1842) 433). SCHÖNE. — Orangegelbe, prismatische oder blättrige Kristalle, SCHÖNE, unvollkommen ausgebildet. Monoklin. — Färbt sich bei Abschluß der Luft heller, schließlich weiß. Verliert beim Erwärmen auf 100° 3/4 des Wassergehaltes und etwa die Hälfte des H_2S, welcher durch Säuren austreibbar ist; gibt auch freien S ab. SCHÖNE, und hinterläßt einen weißen Rückstand, welcher Calciumpolysulfid und $CaSO_4$ enthält. H. ROSE. Die Zers. durch W., Säuren und das Verhalten gegen A. ist wie bei c).

	Ber. von GEUTHER für				SCHÖNE (Mittel)	
	$4CaO.CaS_4.18H_2O$	$3CaO.CaS_3$ $14H_2O$	$3CaO.CaS_3$ $15H_2O$	ROSE	Nach 1)	Nach 2)
Ca	27.93	28.8	27.9	28.00	28.38	28.47
S	17.88	17.3	16.7	18.53	16.57	15.99
O	8.94	8.6	8.4			
H_2O	45.25	45.3	47.0		44.02	45.25
	100.00	100.0	100.0			

F. *Calciumhydrosulfit.* CaS_2O_4. *Wasserfrei und mit* 1.5 *Mol.* H_2O. — 1. Man leitet SO_2 über CaH_2 unter vermindertem Druck, welchen man im Laufe der Rk. bis auf 200 mm ansteigen läßt. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 312; *Compt. rend.* 135, (1902) 647; *Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 10). — 2. Man setzt eine Lsg. von $Na_2S_2O_4$ bei 50° bis 70° mit einer konz. Lsg. von $CaCl_2$ um und rührt einige Zeit. So dargestellt wasserfrei. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABR. (*D. R.-P.* 171 991 (1905); *C.-B.* **1906**, II, 379). — 3. Man bereitet nach einer der zur Darst. der sauren Alkalihydrosulfitlsgg. üblichen Methoden eine saure Lsg. von Calciumhydrosulfit und fällt aus derselben das neutrale Salz durch Zusatz von $Ca(OH)_2$. — 4. Man zersetzt neutrale Lsgg. von Alkalihydrosulfiten mittels $CaCl_2$, ev. unter Zusatz von etwas $Ca(OH)_2$. — 5. Man fällt eine Lsg. von freier hydroschwefliger S. [? EPHR.] mit $Ca(OH)_2$. — Diese Methoden gelten nicht nur für Darst. des CaS_2O_4, sondern mutatis mutandis für die Darst. von Hydrosulfiten der Erdalkalien und Schwermetalle überhaupt. GROSSMANN (*D. R.-P.* 113 949 (1898); *C.-B.* **1900**, II, 793). — 6. Man stellt durch Schütteln einer Lsg. von $Ca(HSO_3)_2$ mit Zinkstaub eine Lsg. von CaS_2O_4 dar und gewinnt aus ihr die feste Verb. wie $Na_2S_2O_4$ nach *D. R.-P.* 112 483 (1899) (vgl. Bd. II, 1, S. 317). BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK (*D. R.-P.* 125 303 (1900); *C.-B.* **1901**, II, 1100). — 7. Man reduziert elektrolytisch so stark konz. Lsgg. von $Ca(HSO_3)_2$, daß sich das Hydrosulfit in fester Form abscheidet. FRANK (*D. R.-P.* 125 207 (1899); *C.-B.* **1901**, II, 1099). ELBS u. BECKER (*Z. Elektrochem.* **10**, 361; *C.-B.* **1904**, II, 11) unterziehen dies Verfahren einer ungünstigen Kritik; dagegen: FRANK (*Z. Elektrochem.* 10, 450; *C.-B.* **1904**, II, 384). — Würde man technische $Na_2S_2O_4$-Lsgg. direkt mit $CaCl_2$ fällen, so würde das in diesen Lsgg. erhaltene Sulfit gleichfalls einen Nd. geben. Zur Darst. der reinen Verb. muß man technisches Hydrosulfit daher zuerst aussalzen, dann unter Luftabschluß in W. lösen und mit $CaCl_2$ fällen. So dargestellt mit 1.5 H_2O. BAZLEN (*Ber.* **38**, (1905) 1068).

Die Verb. mit 1.5 Mol. H_2O bildet nach BAZLEN feine, wl. Nadeln, die ihr Kristallwasser bei 120° noch nicht vollständig verlieren. BAZLEN. In Form von Doppelverbb. mit Aldehyden zeigt es bedeutende Haltbarkeit. FARBWERKE MEISTER LUCIUS u. BRÜNING (*D. R.-P.* 165 280 (1903); *C.-B.* **1905**, II, 1735).

	Berechnet.	Bazlen. Gefunden.
Ca	20.5	20.1
S	32.9	32.8

Der Reduktionswert entspricht der Theorie. Bazlen.

G. *Calciumsulfit.* α) *Basisches.* $6CaO,5SO_2$. — Entsteht, wenn man 60 Stunden lang trockenes CaO mit trockenem SO_2 bei 400° behandelt. Eine weitere Aufnahme von SO_2 ist bei dieser Temp. nicht zu erzielen. Birnbaum u. Wittich (*Ber.* **13**, (1880) 652). Enthielt 48.78 % SO_2; ber. 48.78 %. Bei gewöhnlicher Temp. wird SO_2 von CaO überhaupt nicht aufgenommen. Schott (*Dingl.* 202, 52; *Wagners Jahresber.* **1871**, 504). Die Aufnahme beginnt jedoch bereits unterhalb Rotglut, Schott, nicht unterhalb 400°. Birnbaum u. Wittich. Bei stärkerem Erhitzen verglimmt das entstandene Sulfit und hinterläßt ein Gemenge von $CaSO_4$, CaS und $CaSO_3$, „Scott's Cement". Schott. Vgl. auch $CaSO_4$. — Auch $Ca(OH)_2$ läßt sich bei gewöhnlicher Temp. nur dann mehr als zur Hälfte neutralisieren, wenn auf 1 Mol. CaO 2 Mol. H_2O zugegen sind. Anthon (*Polyt. Centr.* **1860**, 1113; *Wagners Jahresber.* **1860**, 169). — Vgl. a. S. 204 unter c).

b) *Normales.* $CaSO_3,2H_2O$. — 1. Fällt beim Vermischen der wss. Lsg. von $Ca(OH)_2$ mit einer solchen von SO_2 aus. Muspratt (*Ann.* **50**, (1844) 274). — 2. Beim Vermischen der Lsgg. von Alkalisulfit mit $CaCl_2$. Muspratt. Man vermischt sd. $^1/_{10}$-n.Lsg. von $CaCl_2$ und Na_2SO_3; der entstehende Nd. läßt sich leicht auswaschen. Basisches Salz entsteht hierbei nicht. Seubert u. Elten (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 57). — 3. Man leitet SO_2 zu in W. suspendiertem $CaCO_3$, wobei das Sulfid als feiner, körniger, in W. ganz unl. Nd. entsteht. Röhrig (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 230). — Zur technischen Darstellung leitet man SO_2 in Bleikammern, die mit CaO, $Ca(OH)_2$ oder $CaCO_3$ beschickt sind. Powell (*Engl. Pat.* 5109 (1879); *C.-B.* **1882**, 639). — Bei der Papierfabrikation gebrauchtes $CaSO_3$ kann durch Waschen mit verd. SO_2 oder mit einer Lsg. von $Ca(HSO_3)_2$ wieder gereinigt werden. Frank (*D. R.-P.* 40308 (1886); *Ber.* **20**, (1887) 667). — Der bei der Darst. entstehende weiße Nd. ist in wss. SO_2 sll. (vgl. c)) und kristallisiert aus der Lsg. in sechsseitigen, mit sechs Flächen zugespitzten Säulen von schwach schwefligem Geschmack, die sich an der Luft mit Sulfat bedecken, Muspratt, in feinen, glänzenden, luftbeständigen Nadeln. Röhrig. — Die beiden Mol. H_2O entweichen bei 150° im H-Strome vollständig, Carius (*Ann.* **106**, (1858) 328); bei 80° entweichen $^3/_4$ des Kristallwassers, bei 100° die Gesamtmenge. Röhrig. Beim Glühen unter Luftabschluß zerfällt es in ein Gemenge von $CaSO_4$ und CaS, welches nach Forster phosphoresziert; vgl. S. 219. Das durch Fällung in wss. Lsg. dargestellte $CaSO_3$ verliert nach dem Trocknen bei 125° beim Glühen 8.66 % H_2O und wechselnde Mengen von SO_2, so daß der Glühverlust von 15 bis 27 % schwankt. Es hinterbleibt ein zusammengebackener und gesinterter Rückstand, der außer geringen Mengen von $CaSO_3$ entweder, wenn nur gelinde geglüht wurde, 1 Mol. CaS auf 3 Mol. $CaSO_4$ enthält, oder welcher, falls auf dem Gebläse geglüht wurde, 3 Mol. SO_3, mehr als 11 Mol. CaO und nur $^1/_5$ Mol. CaS enthält. Schott. — Beim Behandeln mit H_2O und J entsteht CaJ_2 und $CaSO_4$. R. Wagner (*Wagners Jahresber.* **1862**, 260). Ueber Verhalten gegen $POCl_3$ vgl. dieses. — Löslich in 800 T. k. Wasser.

	Berechnet von Röhrig.		Röhrig.		Muspratt.
CaO	35.89	35.82	35.89	35.76	
SO_2	41.03	40.92	41.14	40.83	
$2H_2O$	23.08	23.26	22.97	23.41	23.09
$CaSO_3,2H_2O$	100.00	100.00	100.00	100.00	

bei 80° getr.		Röhrig.	
2CaO	43.41	43.06	43.70
$2SO_2$	49.61	49.52	49.78
H_2O	6.98	7.42	6.52
$2CaSO_3,H_2O$	100.00	100.00	100.00

bei 110° getr.		Röhrig.
CaO	46.66	46.56
SO_2	53.34	53.23
$CaSO_3$	100.00	99.79

		Seubert u. Elten.	
2Ca	79.82	31.00	31.20
$2SO_3$	159.72	62.03	62.05
H_2O	17.96	6.97	
$2CaSO_3,H_2O$	257.50	100.00	

c) *Saures.* — Nur in Lsg. bekannt. In festem Zustande nicht erhältlich. — 100 ccm H_2O, welche 9 g SO_2 enthalten, lösen 0.553 g $CaSO_3$. Gerland (*J. prakt. Chem.* [2] 4, (187) 119). Auch durch Lösen von $CaCO_3$ in wss. SO_2. Liebig (*Ann.* 17, (1836) 72). — Zur technischen Darst. absorbiert man Röst- oder Feuergase in mit Kalkmilch beschickten Türmen. Hasenclever (*D. R.-P.* 10710 (1879); *C.-B.* 1881, 80). — Sehr konz. Lsgg. erhält man durch Einleiten von verd. SO_2 in Kalkmilch von 5 bis 6° Tw. bis zur B. von $CaSO_3$, welches dann durch reines SO_2 in $Ca(HSO_3)_2$ verwandelt wird. Kynaston (*Engl. Pat.* 15182 (1884); *Ber.* 19, (1886) 124 (Ref.)). — Ueber ein technisches Verf. zur Verarbeitung von Sodarückständen auf Calciumsulfit: Kynaston (*D. R.-P.* 34825 (1885); *Ber.* 19, (1886) 324 (Ref.)).

H. *Calciumsulfat.* I. *Normales.* $CaSO_4$. *Uebersicht:* a) Nomenklatur, S. 227. — b) Bildung, S. 227. — c) Existenzgebiet der Hydrate und Uebergang ineinander, S. 227. — d) Thermochemisches, S. 229. — e) Hydratation. Erhärten, S. 230. — f) Wasserfreies $CaSO_4$, S. 232. — g) Mit 0.5 Mol. H_2O, S. 234. — h) Mit 2 Mol. H_2O, S. 235. — i) Wässrige Lösung, S. 235. — k) Löslichkeit in Säuren, S. 238. — l) Löslichkeit in Salzlösungen, S. 239. — m) Umsetzungen bei Ggw. von Wasser, S. 242.

a) *Nomenklatur.* — Natürlich vorkommendes Dihydrat heißt Gips bzw. Alabaster. Das durch Entwässern des Dihydrats entstehende Semihydrat, welches mit W. schnell erhärtet, heißt Stuckgips, das noch weiter entwässerte, nur langsam abbindende heißt Estrichgips. Bei sehr hoher Temp. entsteht der totgebrannte Gips, welcher nicht mehr abbindet. Natürliches, wasserfreies $CaSO_4$ heißt Selenit oder Anhydrit.

b) *Bildung.* — Gebranntes CaO vereinigt sich mit SO_3 bei gewöhnlicher Temp. nicht, sondern erst bei einer, der Glühhitze nahe liegenden Temp. H. Rose (*Pogg.* 38, (1836) 117). Uebergießt man größere Mengen von CaO mit konz. H_2SO_4, so kann die Reaktionstemperatur bis zum Erglühen der M. steigen. Kastner (*Kastn. Arch.* 16, 229). Beim Betröpfeln von CaO mit verd. oder konz. H_2SO_4 tritt im Dunkeln Lichterscheinung ein. Heinrich. Kalter oder mäßig erwärmter Kalkspat, Kalkstein oder Kreide reagiert mit Dampf von SO_3 nicht, mit H_2SO_4-Dampf nur oberflächlich. Marx (*Arch. Pharm.* [2] 15, (1838) 103). Um gebranntes CaO in $CaSO_4$ überzuführen, muß man es zuerst löschen und mit viel W. versetzen, da sich sonst Klumpen bilden, die auch bei Anwendung eines großen Ueberschusses von H_2SO_4 im Innern unverändert bleiben. Berzelius (*Ann.* 46, (1843) 246). — Ueber B. aus S und $CaCO_3$ vgl. bei $CaCO_3$; aus SO_2 und $CaCO_3$ vgl. $CaSO_3$. — Ueber eine kolloidale Form durch Zusatz von A. bei der Fällung vgl. v. Weimarn (*Z. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide* 2, 76; *C.-B.* 1907, II, 1293).

c) *Existenzgebiet der Hydrate und Uebergang ineinander.* — Bei Tempp. von Zimmertemperatur bis 110° sind existenzfähig außer dem gewöhnlichen Gips noch der Stuckgips, sowie eine instabile, lösliche und eine unl. Modifikation des Anhydrits, welche letztere mit dem natürlichen Anhydrit identisch ist. Van 'tHoff u. Weigert (*Ber. Berl. Akad.* 1901, 1140). Der Stuckgips ist bei Tempp., bei welchen der lösliche Anhydrit bereits stabil ist, noch metastabil. Die Umwandlung von Gips in Stuckgips vollzieht sich im geschlossenen Gefäß bei 107° unter 970 mm Druck. Van't Hoff u. Armstrong (*Ber. Berl. Akad.* 1900, 573). Die Temp. der *Umwandlung von $CaSO_4,2H_2O$ in „löslichen Anhydrit“* liegt noch unter derjenigen in Halbhydrat, nämlich bei 89°; in der Tat konnte diese, anfangs theoretisch abgeleitete Tatsache auch experimentell bestätigt werden, indem bei 90° Anhydritbildung nachgewiesen werden konnte. Demnach muß das Halbhydrat metastabil sein, was damit im Einklang steht, daß es sich in den natürlichen Anhydritvorkommen nicht findet; auch der Stuckgips des Handels geht im Laufe der Jahre in ein Gemisch von Anhydrit und Dihydrat über. Van't Hoff

(*Arch. néerland* [2] **6**, 471; *C.-B.* **1902**, I, 293; auch *Z. Elektrochem.* **8**, 575). — Bei Anwesenheit einer gesättigten Lsg. von NaCl vollzieht sich die *Umwandlung von $CaSO_4,2H_2O$ in unl. $CaSO_4$* bei ungefähr 30°; das $CaSO_4,2H_2O$ besitzt hier eine Tension von etwa 24 mm. In einer Lsg. von $NaBrO_3$ vollzieht sich diese Umwandlung bei 50° und einer Tension von 83.3 mm. Hieraus berechnet sich die Umwandlung von $CaSO_4,2H_2O$ in Anhydrit allein zu 66°. VAN'T HOFF u. WEIGERT. — Der *Umwandlungspunkt von $CaSO_4,2H_2O$ in $CaSO_4,0.5H_2O$* bei Ggw. einer gesättigten Lsg. von NaCl liegt bei 76°; bei Ggw. einer NaCl-Lsg. von 20 % bei 93.3°; in einer 3.5 %igen Lsg. (Meerwasser) bei 105°. Bei Ggw. von $CaCl_2,6H_2O$ in festem Zustande liegt der Umwandlungspunkt in Dihydrat bei 17°, in einer Lsg., welche 15 T. $CaCl_2$ in 100 T. H_2O enthält bei etwas über 100°, was sich auch an der besonders starken Löslichkeitsabnahme bei dieser Temp. zu erkennen gibt. Bei Ggw. einer gesättigten Lsg. von $MgCl_2$ liegt der Umwandlungspunkt bei 11°. VAN'T HOFF u. ARMSTRONG (*Ber. Berl. Akad.* **1900**, 573). Der Einfluß der Temp. auf die Entwässerung des $CaSO_4,2H_2O$ zu $2CaSO_4,H_2O$ wurde ermittelt unter Anwendung von gefälltem $CaSO_4,2H_2O$ und Lsgg. solcher Salze, welche mit $CaSO_4$ kein gemeinsames Ion haben. So steigt der Sdp. eines Gemisches von $CaSO_4,2H_2O$ und W. bei Zusatz von NaCl bis auf 101.45° bei 758.8 mm, um bei weiterem Zusatz von NaCl konstant zu bleiben, da Uebergang in Semihydrat stattfindet. Der Druck des Systems $CaSO_4,2H_2O$ - $CaSO_4,{}^1/_2H_2O$ wurde auch nach BREMER-FROWEIN bei 50°, 25° und 17° unter Benutzung von $MgCl_2$-Lsgg. ermittelt. Die Umwandlungstemp. des Systems Dihydrat-Semihydrat ergab sich zu 107.2°, was auch dilatometrisch bei gebranntem Gips experimentell festgestellt werden konnte. LE CHATELIERS Angabe (128°) entspricht einer Umwandlungsverzögerung. VAN'T HOFF (*Arch. néerland.* [2] **6**, 471; *C.-B.* **1902**, I, 293; auch *Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 575). Die Tension des Kristallwassers von Gips beim Uebergang in Halbhydrat erreicht bei 101.45° 758.8 mm. VAN'T HOFF u. ARMSTRONG (*Ber. Berl. Akad.* **1900**, 563). Bei 77.1° beträgt sie 238.4 mm, bei einer Temp. von 82.75° 319.8 mm. Bei 50° beträgt die Tension 49.5 mm, bei 25° 9.1 mm Hg, bei 17° schließlich 5.0 mm. VAN'T HOFF u. ARMSTRONG. Ein von DONNAN gefundener Wert, 183.6 mm bei 72°, steht hiermit in Uebereinstimmung, während zwei von LESCOEUR (*Rech. sur la dissoc. des hydrates salins* **1888**, 115) gefundene Werte, 2.8 bis 12 mm bei 20° und 670 bis 716 mm bei 100° nicht scharf sind. Zwischen Tension und Temp. gilt die thermodynamische Beziehung: $\log p_g = \log p_w + 1.493 - \frac{567.7}{t + 273}$. Aus dieser mit den experimentellen Werten gut übereinstimmenden Formel ergeben sich die folgenden Werte:

Temp. in °:	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Tension in mm:	1.17	1.84	2.78	4.21	6.24	9.1	12.7	18.7	26.3	36.4	50	68	91.4

Temp. in °:	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110
Tension in mm:	121.6	160.7	210.2	272.4	349.7	446.3	564.8	710.8	887.8	1104

VAN'T HOFF u. ARMSTRONG. — Die Tension des Kristallwassers beim Uebergang von $CaSO_4,2H_2O$ in $CaSO_4$ läßt sich nach der Formel: $\log P = \log P_w + \frac{3341.5}{T} + 25.905 \log T - 75.5198$ berechnen:

Temp.:	72°	60°	48.8°	25°	15.3°
Tension gefunden:	206.1	107.7	57.7	14.3	7.4
Tension berechnet:	206.1	107.7	57.7	14.5	8

VAN'T HOFF, HINRICHSEN u. WEIGERT (*Ber. Berl. Akad.* **1901**, 570).

Maximaltensionen des $CaSO_4,2H_2O$ bei Umwandlung in Halbhydrat oder löslichen oder unl. Anhydrit bei verschiedenen Tempp.; die Tensionen von

H_2O, von gesättigter $MgCl_2,6H_2O$-Lsg. und von NaCl-Lsg., von denen letztere gleichzeitig mit $CaSO_4$ gesättigt ist, sind beigefügt:

Temperatur	$CaSO_4,2H_2O$ bei B. von: Halbhydrat	Lösl. Anhydrit	Unl. Anhydrit	Gesättigte Lsg. $MgCl_2,6H_2O$	NaCl	H_2O
0°	1.17		2.62	1.34		4.57
5	1.84		3.93	1.96		6.51
10	2.78		5.79	2.82		9.14
15	4.21	7	8.43	4		12.7
20	6.24	10.7	12.2	5.6		17.4
25	9.1	14.5	17.2	7.76	17.7	23.5
30	12.7	19.4	24		24	31.5
35	18.7	26.5	33.2		31	41.8
40	26.3	34	45.4		40.8	54.9
45	36.4	47.2	61.4		53	71.4
50	50	61.5	82.5		68.3	92
55	68	84	109		87.3	118
60	91.4	108	143		111	149
65	122	140	$t_u = 66°$		139	187
70	161	185			173	233
75	210	242			214	289
80	272	314			263	355
85	350	407				433
90	446	$t_u = 89°$				526
95	565					634
100	711					760
105	888					906
110	$t_u = 107°$					1075

VAN'T HOFF u. WEIGERT (*Ber. Berl. Akad.* **1901**, 1140).

Zusammenfassende ausführliche Mitteilungen über die Untersuchungen VAN'T HOFF's über $CaSO_4$ vgl. VAN'T HOFF, ARMSTRONG, HINRICHSEN, WEIGERT u. JUST (*Z. physik. Chem.* **45**, 257; *C.-B* **1903**, II, 1107).

Ueber Beziehungen zwischen Hydratwasser-Gehalt und Dichte: MOYE (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 544); während die D. des Semihydrates 2.75 beträgt, diejenige des völlig entwässerten Salzes 2.86, besitzen Körper, deren Wassergehalt geringer ist als derjenige des Semihydrats, aber noch nicht ganz verschwunden ist, erheblich geringere D. als dieses, bis zu 2.44 bei 0.5 % H_2O. Dies ist offenbar die D., welche dem sog. „löslichen Anhydrid" zukommt. MOYE.

Zur Darst. des Semihydrates erhitzt man nach obigem Gips mit W. auf genügend hohe Temp. Näheres läßt sich aus den Angaben VAN'T HOFF's ersehen. Viele ältere Angaben werden durch die Untersuchungen VAN'T HOFF's selbstverständlich; bezügl. derselben vgl. 6. Aufl. d. Hdb. Bd. II, 1, S. 383 ff. Daß der Stuckgips aus einem charakteristischen Hydrat, $2CaSO_4,H_2O$, und nicht etwa aus einem Gemenge von Gips und Anhydrit besteht, wurde von LE CHATELIER (*Compt. rend.* **96**, 1668; *J. B.* **1883**, 350) besonders betont. — Die Wirkung von Fremdsalzen auf die Dehydratisierung des Gipses ist bereits früher bekannt gewesen. Ueber die Entwässerung durch Einw. einer gesättigten Lsg. von NaCl oder $CaCl_2$ vgl. HOPPE-SEYLER (*Pogg.* **127**, 161; *J. B.* **1866**, 164); G. ROSE (*Ber. Berl. Akad.* **1871**, 363; *J. B.* **1871**, 1179); durch Einw. von Na_2SO_4-Lsg.: H. ROSE (*Pogg.* **93**, (1854) 606). Spezielle Darstellungsmethoden vgl. bei den einzelnen Hydraten.

d) *Thermochemisches.* — $CaSO_4,2H_2O = CaSO_4$ (Anhydrit) + $2H_2O$ (flüss.) —3.61 Kal.; $CaSO_4,2H_2O = CaSO_4$ (nicht kondensiert) + $2H_2O$ —6.345 Kal.; $CaSO_4,2H_2O = CaSO_4,0.5H_2O$ (Form A) + $1.5H_2O$ (flüss.) —3.80 Kal.; desgl. Form B: —4.025 Kal.; desgl. Form C: —4.25 Kal.; $CaSO_4,0.5H_2O$ (Form A.) = $CaSO_4$ (Anhydrit) + $0.5H_2O$ (flüss.) + 0.19 Kal.; desgl. Form B: + 0.415 Kal.; desgl. Form C: + 0.64 Kal. DE FORCRAND (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 1150; *C.-B.* **1907**, I, 449). Lösungswärme von $CaSO_4,2H_2O$ bei 10°: —0.69 Kal.; von $2CaSO_4,H_2O$: 3.56 Kal.; von auf 155° erhitztem $CaSO_4$:

5.655: von auf Rotglut erhitztem: 2.92 Kal. bei 10°. Hieraus lassen sich Schlüsse auf den Wassergehalt und die Polymerisationsstufe der verschiedenen Arten von $CaSO_4$ ziehen. DE FORCRAND (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, 781; *C.-B.* **1906**, II, 1712). — Aeltere Angaben: Bildungswärme: (Ca,O_2,SO_2): **248.97** Kal.; ($Ca(OH)_2aq,SO_3aq$): 31.14 Kal. — Lösungswärme von $CaSO_4,2H_2O$: —0.60 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117). SO_3 (fest) + CaO (fest) = $CaSO_4$ (fest) + 84.0 Kal. — $Ca(OH)_2$ (fest) + H_2SO_4 (fest) = $CaSO_4$ (fest) + H_2O (fest) + 98.8 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes* **1877**, 395; *Ref. Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 128). Die Lösungswärme von $CaSO_4.2H_2O$ ist bei gewöhnlicher Temp. fast gleich Null, und zwar wenig unterhalb 15° positiv, oberhalb 25° negativ. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **9**, 43; *J. B.* **1876**, 82). — ($CaSO_4,2H_2O$): 9.30 Kal.; $^1/_2(2CaSO_4,H_2O,3H_2O)$: 6.10 Kal. POTILITZIN (*J. russ. phys. Ges.* [1] **25**, 201, 207; *J. B.* **1893**, 104, 105, 466).

e) *Hydratation. Erhärten.* α) *Allgemeines.* — Gelinde gebrannter Gips bildet mit W. anfangs eine teigige M., welche bald unter Wärmeentwicklung erhärtet, wobei das W. chemisch gebunden wird; stärker gebrannter Gips und natürlicher Anhydrit verbinden sich langsamer und weniger vollständig mit Wasser. Oberhalb 600° gebranntes $CaSO_4$ ist vollständig totgebrannt und nicht wieder in hydratisiertes zu verwandeln, daher für die Technik verloren. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* **36**, 332; *C.-B.* **1903**, II, 866). Vgl. jedoch unten ZUNINO, LEDUC u. PELLET. Nach LANDRIN (*Compt. rend.* **79**, 658; *C.-B.* **1874**, 648) erhärtet stark gebranntes $CaSO_4$ noch, wenn man es im Gemisch mit hydratischem $CaSO_4$ mit W. befeuchtet. Am besten erstarrt der Gips, wenn er der Zus. $2CaSO_4.H_2O$ entspricht; über Darst. dieses Hydrates vgl. c). Auch bei höchstens 200° entwässerter Gips erstarrt schnell mit W., solcher, der bei 400° bis 500° oder bei noch höherer Temp. gebrannt wurde, bindet das W. in geringerer Menge bzw. erst im Laufe von Wochen ohne deutliche Erwärmung sehr stetig und bildet einen alabasterartig glänzenden Gipsguß von größerer Härte und Schwere als gewöhnlicher Gips. Auch Anhydrit nimmt nach längerer Zeit W. auf, doch erlangt die erhärtende M. durch längeres Befeuchten keine größere Härte, ist also nicht „hydraulisch“. SCHOTT (*Dingl.* **202**, 355; *Wagners Jahresber.* **1872**, 451). KNAPP (*Dingl.* **202**, 513; *Wagners Jahresber.* **1872**, 429). Vgl. auch ZEIDLER (*Dingl.* **180**, (1866) 471). — Nach GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **40**, (1829) 436) soll der erhärtete Gips um so härter sein, je härter er vor dem Brennen gewesen war (?). Nach PAYEN soll künstliches $CaSO_4$ nach dem Brennen mit W. weniger gut erhärten als natürliches, außer wenn man es in feuchtem Zustande stark zusammenpreßt, trocknet und glüht (?).

Künstliches $CaSO_4.2H_2O$, welches durch Erhitzen auf 200° entwässert wurde, reabsorbiert sein Kristallwasser nach dem Erhitzen auf 230° noch vollständig, nach Erhitzen auf 240° zu 75 %, auf 250° zu 32 %, auf 260° zu 11 % und über 260° überhaupt nicht mehr, während der natürliche Selenit diese Eigenschaft erst bei 300° verliert. ZUNINO (*Gazz. chim. ital.* **30**, 333; *C.-B.* **1900**, 1237). — Nach LE CHATELIER's Ansicht ist nur das Hydrat $2CaSO_4.H_2O$ imstande, mit W. zu erhärten. POTILITZIN (*J. russ. phys. Ges.* [1] **26**, 170, 221; *J. B.* **1894**, 573) hält jedoch auch wasserfreies $CaSO_4$ dazu für fähig, wenn es unterhalb 200° erhalten wurde. Er nennt solches $CaSO_4$ die α-Modifikation, totgebrannten Gips die β-Modifikation. Er gibt (*J. russ. phys. Ges.* **27**, 265; *J. B.* **1895**, 756) dem Semihydrat bzw. der α-Modifikation die Formel: $O<^{SO_3CaOH}_{SO_3CaOH}$ bzw. $O<^{SO_3Ca}_{SO_3Ca}>O$, während die β-Modifikation ein Polymeres der letzteren sein soll. — U. Mk. erscheint der Estrichgips als nadelförmige Pseudomorphosen nach dem Halbhydrat, während der Stuckgips viel weniger kristallinische Ausbildung zeigt, obgleich er doch der Hauptsache nach aus dem Halbhydrat besteht. Je besser der Estrichgips beim Erhitzen die Kristallform behält, um so schwieriger ist er totzubrennen. Die Erhärtung erfolgt um so schneller, je weniger hoch der Gips erhitzt war; so waren in einem auf 200° erhitzten Prod. nach 23.5 Stunden 92 %, in einem auf 300° erhitzten nach 21 Stunden

nur 56 % abgebunden. Ein Estrichgips, welcher nach 13 Tagen zu 67 % abgebunden war, wurde nach zehnstündigem Erhitzen auf 400° in der selben Zeit nur zu 39 % abgebunden. Die Angabe, daß erst nach dem Totbrennen bei noch höherer Temp. eine neue Bindefähigkeit eintritt, — in welchem Falle sich auch der natürliche Anhydrit zu Estrichbrennen eignen würde —, ließ sich nicht bestätigen. VAN'T HOFF u. JUST (*Ber. Berl. Akad.* **1903**, 249).

β) Temperaturänderung beim Erhärten. — Rührt man wasserfreies $CaSO_4$ in ungefähr die gleiche Menge W. ein, so steigt die Temp. um 14° bis 22° (B. des Hydrats); nach zehn Minuten fällt sie um 4° bis 6° und bleibt eine Zeitlang konstant (Lsg. des Hydrats), worauf sie abermals steigt, und zwar meist höher als zu Anfang (Auskristallisieren der übersättigten Lsg.), um zuletzt regelmäßig zu sinken. Wendet man nicht wasserfreies $CaSO_4$ an, so sind die Erscheinungen entsprechend modifiziert. CLOËZ (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 171; *C.-B.* **1903**, I, 791). — Während bei 400° entwässerter Alabaster beim Binden keine Temperaturänderung zeigt, stieg die Temp. beim Binden von $CaSO_4$, welches auf 250° erhitzt war bei einer Laboratoriumstemperatur von 24.5° und Temp. des W. von 20° innerhalb 2 Min. auf 29° und erreichte nach 12.5 Min. die Temp. 44.5°. LEDUC u. PELLET (*Compt. rend.* **143**, 317; *C.-B.* **1906**, II, 983). — Vgl. auch d).

γ) Geschwindigkeit des Erhärtens usw. — Das Binden von bei 120° entwässertem Alabaster beginnt in der achten Minute und ist in der sechzehnten beendet; war der Alabaster auf 250° erhitzt, so sind die Zeiten bzw. 4 und 6 Minuten; bei 450° entwässerter Alabaster beginnt in der vierten Minute zu binden, ist aber nach 5.5 Stunden noch nicht völlig fest; solcher, welcher eine Stunde lang auf 600° erhitzt war, liefert noch eine bis zum nächsten Tage sehr fest werdende M., wogegen nach dem Erhitzen auf 650° bis 800° kein Binden mehr eintritt. Bei 1185° geglühter Gips liefert nur ein bröckeliges Pulver. LEDUC u. PELLET — Bei 145° entwässertes $CaSO_4$ zog beim Liegen an der Luft bei 14° bis 16° in einer Stunde 3.70 % H_2O an, in zwei Stunden 4.27 %, in 3½ Stunden 5.70, in 19 Stunden 7.57 %, in 27 Stunden 7.77 % und in 74 Stunden 7.93 %. Das Halbhydrat tritt in der aus diesen Werten konstruierten Kurve nicht hervor. Der Gehalt von 8 % H_2O entspricht keinem bestimmten Hydrat. CLOËZ (*Bull. soc. chim.* [3] 169; *C.-B.* **1903**, I, 791). — Fein gepulverter Anhydrit braucht bei ca. 20° etwa drei bis viermal mehr Zeit, um sich in gleicher Menge zu lösen, wie Gips. MAC CALEB (*Am. Chem. J.* **11**, 31; *J. B.* **1889**, 455). Die Umwandlung von bei Rotglut gebranntem $CaSO_4$ in das Dihydrat erfolgt, wenn die M. mit W. befeuchtet in einer feuchten Atmosphäre stehen bleibt, erst im Laufe mehrerer Jahre; die Dauer ist von der Art des Erhitzens abhängig. MAC CALEB (*Am. Chem. J.* **12**, 34; *J. B.* **1889**, 456). — Vgl. auch bei i). Die Hydratationsgeschwindigkeit ist von der Korngröße abhängig. ROHLAND (*Z. angew. Chem.* **18**, 327; *C.-B.* **1905**, I, 1057). — Die Hydratation wird beschleunigt durch Zusatz von NaCl, $AlCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, $CaCrO_4$ und K_2SO_4; sie wird verlangsamt durch Zusatz von $B(OH)_3$ und Borax; ohne Einfluß ist der Zusatz von $CaCl_2$. ROHLAND (*Ber.* **33**, 2831; *C.-B.* **1900**, II, 1138). Wasserfreies $CaSO_4$ wird in konz. Lsgg. von Alkalichloriden schneller hydratisiert, als in reinem W., und zwar in Lsg. von KCl weit schneller als in solcher von NaCl. DITTE (*Compt. rend.* **126**, 694; *C.-B.* **1898**, I, 981). Auf die Erhärtung des Estrichgipses wirken Zusätze häufig anders als auf die Erhärtung des Stuckgipses. So wirken NH_4Cl, $MgCl_2$, $AlCl_3$ und $K_2Cr_2O_7$ auf die Erhärtung des Estrichgipses verzögernd; wahrscheinlich wirken diejenigen Zusätze beschleunigend, welche die Löslichkeit der betr. $CaSO_4$-Modifikation erhöhen. Demnach wäre die Erhärtung zu er-

klären durch primäre Auflösung der wasserfreien Form und sekundäres Auskristallisieren des Dihydrates. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* **35**, 194; *C.-B.* **1903**, II, 8). — Eine erste erhärtende Modifikation, erhalten durch Erhitzen von $CaSO_4.2H_2O$ auf über 130°, unterscheidet sich von einer zweiten durch längere Erhärtungsdauer. Die Katalysatoren, welche die Erhärtung der ersten und zweiten Modifikation beschleunigen oder verlangsamen, wirken auf beide Modifikationen häufig im umgekehrten Sinne. Die Beschleunigung der Erhärtung durch K_2SO_4 kann auf die schnellere Kristallisationsfähigkeit des Doppelsalzes zurückgeführt werden, doch sind auch andere Theorien, wie Vermehrung der Löslichkeit oder OSTWALD's Keimtheorie zulässig. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* **36**, 332; *C.-B.* **1903**, II, 866). Daselbst auch Kurven, welche die Abhängigkeit der Erhärtungszeit von der Erhitzungsdauer veranschaulichen.

δ) *Theorie der Erhärtung.* — Die Erhärtung vollzieht sich unter einem Wechsel von Lsg. und Kristallisation; läßt man $2CaSO_4.H_2O$ sich hydratisieren ohne daß ein Lösungsmittel zugegen ist, so unterbleibt die Erhärtung. Daher nimmt bei 150° entwässerter Gips zwar aus 80 %igem A. Wasser auf, bildet aber dabei nur einen nicht erstarrenden Schlamm, da das Lösungsmittel für $CaSO_4.2H_2O$ fehlt. Erst ein Zusatz von $^1/_3$ bis $^1/_4$ W. bringt die M. zum Erhärten. KNAPP. Die Lsg. des $CaSO_4$ in W. erhält wahrscheinlich bereits hydratisierte Mol., welche später auskristallisieren. ROHLAND (*Z. angew. Chem.* **18**, 327; *C.-B.* **1905**, I, 1057). Auch in Gelatinelsg. geht $2CaSO_4.H_2O$ zwar in $CaSO_4.2H_2O$ über, wenn auch langsamer, aber die Erhärtung bleibt aus. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* **40**, 182; *C.-B.* **1904**, II, 403); derselbe sieht in diesem Umstand einen Beweis dafür, daß die Erhärtung nicht in einer bloßen Verfilzung der Kristalle besteht, sondern in der B. einer festen Lsg. von Kristallisations-, Konstitutions- und „dilutem" Wasser. Die für die B. einer festen Lsg. notwendige molekulare Durchdringung sei in der Gelatinelsg. unmöglich. Nach ZULKOWSKI (*Chem. Ind.* **22**, 349; *C.-B.* **1899**, II, 602) besteht das Dihydrat aus dem Ca-Salz der Säure H_6SO_6, und das Erhärten des Gipses läßt sich so deuten, daß das W. zuerst $CaSO_4$ löst und sich dann in der Lsg. CaH_4SO_6 ausscheidet. Die gleiche Ansicht wird auch ausgesprochen von ROHLAND (*Chem. Ztg.* **26**, 804; *C.-B.* **1902**, II, 839). — Vgl. auch oben, γ).

f) *Wasserfreies $CaSO_4$.* α) *Bildung und physikalische Eigenschaften.* — Durch Entwässern der höheren Hydrate, vgl. unter c); hier ist noch nachzutragen, daß die Entwässerung nach HANNAY bei 190°, nach LE CHATELIER (*Thonind.-Ztg.* **12**, 659; *C.-B.* **1889**, I, 203) bei 160° vollständig ist. Eine Arbeit von ROHLAND (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1895; *C.-B.* **1907**, I, 139) über die B. von Estrichgips im Kolonnenapparat einer Ammoniakfabrik enthält nach D'ANS (*Z. angew. Chem.* **20**, 361; *C.-B.* **1907**, I, 1160) unrichtig gedeutete Beobachtungen. — Bei der Niederschlagsbildung in Gallerten findet keine Schichtenbildung statt. HAUSMANN (*Z. anorg. Chem.* **40**, 110; *C.-B.* **1904**, II, 409). — Ueber die Existenz zweier verschiedener Modifikationen des $CaSO_4$ und über die Stabilität derselben vgl. unter c). — Das durch Entwässern der Hydrate erhaltene $CaSO_4$ bildet ein weißes Pulver, D. 2.927, KARSTEN, 3.102, FILHOL. D. von bei verschiedenen Tempp. entwässertem $CaSO_4$:

Nach Erhitzen auf:	200°	Dunkle Rotglut.	Helle Rotglut.	Beginnendes Schmelzen.
D.:	2.577	2.912	2.890	2.796

	Nach vollständigem Schmelzen.	Massiger Anhydrit.
D.:	2.654	2.907

MAC CALEB (*Am. Chem. J.* **11**, 35; *J. B.* **1889**, 456). — Durch Schmelzen im Porzellanofen in schönen Kristallen erhältlich. MITSCHERLICH (*Pogg.* **11**, (1827) 531). Durch Schmelzen von einem T. K_2SO_4 mit 4 oder 5 T. $CaCl_2$ in dünnen, oblongen Tafeln von Perlglanz und der Spaltbarkeit des Anhydrits, D. 2.969. MANROSS (*Ann.* **82**, 353; *J. B.* **1852**, 10); vgl. auch SIMMLER

(*J. prakt. Chem.* **76**, 430; *J. B.* **1859**, 132). Durch Auflösen von gebranntem $CaSO_4$ in konz. H_2SO_4 und Verdunsten in Kristallen von D.[12] 3.028. STRUVE (*Z. Chem.* [2] 5, 324). In meßbaren Kristallen nach STRUVE's Methode bei sehr langsamem Abrauchen der H_2SO_4. HAUSHOFER (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1889**, 12; *C.-B.* **1889**, I, 823). D. des natürlichen Anhydrits 2.97, SCHRAUF; D.[4] desselben im Vakuum 2.96, ROYER u. DUMAS. Nach LACROIX (*Compt. rend.* **126**, 553; *C.-B.* **1898**, 902) erhält man bei vorsichtigem Entwässern der Hydrate bei 255° neben triklinem $CaSO_4$ auch ein hexagonales Salz gleicher Zus. Beide Formen gehen bei Kirschrotglut in Anhydrit über. LACROIX. Sämtliche Arten von entwässertem $CaSO_4$ nehmen beim Erhitzen eine schwach bläuliche Farbe an. ROHLAND (*Chem. Ztg.* **30**, 375; *C.-B.* **1906**, II, 5). — Nach BARY (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894) phosphoresziert $CaSO_4$ weder in Röntgen- noch in Becquerelstrahlen. Ueber die Kathodolumineszenz des $CaSO_4$, besonders bei Ggw. von $MnSO_4$: WIEDEMANN (*Z. Elektrochem.* **2**, 155, 159; *J. B.* **1895**, 289, 290).

β) *Chemisches Verhalten.* — Schmilzt im Platintiegel auf dem Gebläse bei Weißglut unter Verlust von SO_3 und hinterläßt einen kristallinischen, alkal. reagierenden Rückstand. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **83**, 485; *J. B.* **1861**, 843). 0.5 bis 2 g schmelzen über dem SCHLÖSING'schen Gebläse und verlieren ihr SO_3 in 20 Min. vollständig. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **12**, (1867) 419). Auch in der Bunsenflamme entweicht SO_3. BUNSEN (*Ann.* **111**, (1859) 456). Im hessischen Tiegel auf Koksfeuer tritt keine Schmelzung ein; es entsteht nur eine zusammengesinterte M., die hart und schwer zerreiblich ist. SCHOTT (*Dingl.* **202**, 355; *Wagners Jahresber.* **1872**, 421), vgl. oben. Im PERROT'schen Ofen verliert $CaSO_4$ verhältnismäßig leicht SO_2 und O und geht in CaO über. ZULKOWSKY (*Thonind.-Ztg.* **23** (2), (1899) 1250). — Wird bei der Temp. des VOLTA'schen Bogens aus JABLOTSCHKOFF'schen Kerzen nicht verflüchtigt wie $BaSO_4$, sondern zu CaS reduziert. JEREMIN (*Ber.* **14**, 1704; *J. russ. phys. Ges.* **1881**, 244; *J. B.* **1881**, 1132). — Wird durch Glühen mit C oder in CO, LEPLAY u. LAURENT, STAMMER, in feuchtem H oder in Wassergas, UNGER (*Ann.* **67**, (1848) 65) zu CaS reduziert. Das mittels H erhaltene CaS enthält etwa $^1/_7$ CaO. SCHUMANN (*Ann.* **187**, 286; *J. B.* **1877**, 205). Bei der Destillation mit S entstehen SO_2 und CaS. SESTINI (*Ber.* **7**, (1874) 1295). VIOLI (*Ber.* **10**, (1877) 293). — Absorbiert, wenn wasserhaltig, gasförmiges NH_3 nicht; tritt jedoch durch Erwärmung Wasserverlust ein, so wächst mit der Abnahme des W. das Absorptionsvermögen für NH_3, so daß z. B. ein Gips, welcher nur noch 0.7% H_2O enthielt, bei gewöhnlicher Temp. 2.27% NH_3 aufnahm. Mit steigender Temp. wächst auch das Absorptionsvermögen. JENKINS (*J. prakt. Chem.* [2] **13**, 239; *J. B.* **1876**, 189). — Läßt man bei Rotglut HCl-Gas einwirken, so bildet sich $CaCl_2$; das freiwerdende SO_3 zerfällt z. T. in SO_2 und Sauerstoff. CARI-MONTRAND (*Compt. rend.* **38**, 864; *J. B.* **1854**, 301). Die Zers. ist bereits bei Dunkelrotglut vollständig. HENSGEN (*Ber.* **9**, (1876) 1671; *J. B.* **1876**, 176); vgl. auch BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 593). Durch genügenden Zusatz von Kohle wird die Reduktion erleichtert; es bildet sich dann S, CO, etwas H_2S und $CaCl_2$. CARI-MONTRAND, BOUSSINGAULT. — Cl führt gleichfalls in $CaCl_2$ über. CARI-MONTRAND. Durch Erhitzen von $CaSO_4$ in einem Strome von S_2Cl_2 wird dasselbe in $CaCl_2$ übergeführt. MATIGNON u. BOURION (*Compt. rend.* **138**, 760; *C.-B.* **1904**, I, 1192). — A. von 90% kann man mit Hilfe von wasserfreiem $CaSO_4$ in kurzer Zeit in solchen von 98% verwandeln. CLOËZ.

Das Gemisch gleicher Mol. $CaSO_4$ und Na_2CO_3 oder dasjenige gleicher Mol. $CaCO_3$ und Na_2SO_4 schmilzt bei Rotglut ohne Gasentwicklung und bildet nach dem Erkalten eine durchscheinende, dichte M., von etwas kristallinisch-körnigem Bruch. Bei Weißglut entweicht CO_2 und die M. verwandelt sich in ein unschmelzbares Gemenge von CaO und Na_2SO_4. BERTHIER. — In geschmolzenem $NaNO_3$ lösen sich 1.477% $CaSO_4$. GUTHRIE (*J. Chem. Soc.*

47, 94; *J. B.* 1885, 112). — Beim Schmelzen mit NaCl findet keine Zers. statt. TROMMSDORFF, KARSTEN, BUFF (*Dingl.* 172, 282; *J. B.* 1864, 763). Das Zusammenschmelzen erfolgt um so leichter, je mehr NaCl angewandt wird; eine Mischung von 5% NaCl und 95% $CaSO_4$ schmilzt bei heller Rotglut. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einem dichten, undurchsichtigen Email, aus welchem nach dem Pulvern W. das NaCl leicht vollständig herauslöst, wenn der Gehalt an $CaSO_4$ nicht mehr als 80% beträgt. KARSTEN (*Salinenkunde, Berlin* 1847). Durch Umschmelzen soll das Gemenge schwerer flüssig werden. LEVOL (*J. prakt. Chem.* 36, (1845) 28). Leitet man über ein rotglühendes Gemenge von $CaSO_4$ und NaCl Wasserdampf, so entweicht HCl in reichlichen Mengen und es bildet sich Na_2SO_4. TILGHMAN (*Dingl.* 106, (1847) 196). Für diese Rk. ist wesentlich die Ggw. des SiO_2 der Thongefäße oder des Glases. KNAPP, TILGHMAN (*Repert. of patent invent. Sept.* 1847, 160; *J. B.* 1847 u. 1848, 1054). Leitet man den Wasserdampf durch ein schmelzendes Gemenge von 2 T. $CaSO_4$ und 1 T. NaCl, so entwickelt sich HCl, SO_2 und H_2S; ein Gemenge von CO_2 und Wasserdampf erzeugt nur HCl und SO_2, bewirkt aber explosionsartiges Aufwallen der Masse. Der Rückstand enthält außer unzersetztem NaCl noch NaOH, CaS und CaO nebst kleinen Mengen von $Na_2S_2O_3$ und Na_2SO_3. SIEMENS (*Dingl.* 169, 207; *J. B.* 1863, 738). Bei dieser Rk. ist die Ggw. der Eisenteile des Apparates für die Rk. wesentlich. BUFF. — Beim Glühen von $CaSO_4$ mit Fe entsteht ein schwarzgraues, metallisch aussehendes Gemenge von CaS und Fe_2O_3 oder FeO. Zn verpufft beim Erhitzen mit $CaSO_4$ sehr heftig unter B. von ZnS, ZnO und CaO. D'HEUREUSE (*Pogg.* 75, 271; *J. B.* 1847 u. 1848, 372).

$CaSO_4$ und CaO: Gemenge von 100 g $CaSO_4$ und 5 bis 45 g CaO sintern im Kalkofenfeuer um so leichter zusammen, je größer ihr Gehalt an CaO ist; enthält das Gemenge gleiche Mol. der Komponenten, d. h. auf 100 T. $CaSO_4$ 41.2 T. CaO, oder beträgt die Differenz von diesem Verhältnis nur 4 bis 6%, so schmilzt die Mischung zu einer dünnen Fl., welche beim Erkalten zu einer kristallinischen M. von D. 3.317 erstarrt. Zerreibt man das so erhaltene Prod. zu einem sandfeinen Pulver und rührt mit dem halben Gew. an W. an, so erhärtet die M., wenn man sie in W. liegen läßt oder feucht erhält, im Laufe von zwei bis drei Wochen unter Aufnahme von 31.8% H_2O zu einer zementartigen M., die aber bei fortgesetztem Verweilen unter W. wieder weich wird. In Form von staubfeinem Pulver findet die Erhärtung beim Liegen im W. nach einigen Tagen statt, wobei die Wasseraufnahme 25% beträgt. Hierbei bleibt dieselbe jedoch nicht stehen; es werden schnell 2/3 des Gew. an W. aufgenommen, wobei Erweichung und Aufschwellen der M. eintritt; das in Berührung mit dieser M. befindliche W. nimmt auf 2 Mol. CaO 1 Mol. SO_3 auf. — Derartige hydraulische Eigenschaften besitzen auch Gemenge von 1 Mol. $CaSO_4$ mit bis zu 3 Mol. CaO, falls sie lebhaft, bis zum beginnenden Zusammensintern, geglüht werden. *Scott's Cement* (*Dingl.* 146, (1857) 292) besteht aus einem Gemenge von $CaSO_4$ und CaO, welches durch Erhitzen von CaO in den Dämpfen von brennendem S dargestellt wurde, und welches als unwesentliche Bestandteile noch CaS und $CaSO_3$ enthält. SCHOTT (*Dingl.* 202, 52; *Wagners Jahresber.* 1871, 504); KNAPP (*Dingl.* 202, 513; *Wagners Jahresber.* 1872, 429); vgl. auch LANDRIN (*Compt. rend.* 79, 658; *C.-B.* 1874, 648); ferner bei $CaSO_3$.

Alte, meist schlecht stimmende Analysen von $CaSO_4$, ausgeführt von RICHTER, BUCHHOLZ, THOMSON, CHENEVIX, KLAPROTH, BERZELIUS, KIRWAN, BERGMAN, WENZEL vgl. 4. Aufl. d. Handb. (1844), Bd. II, S. 198.

g) *Mit* 0.5 *Mol.* H_2O. — Vgl. besonders Absatz c). Zur Darstellung erhitzt man Gipspulver oder -kristalle mit W. auf 140° bis 160°, wobei das Pulver kristallinisch wird und die Kristalle sich in seidenglänzende Fasern verwandeln, die beim Liegen in k. W. wieder in Dihydrat übergehen. HOPPE-SEYLER (*Pogg.* 127, 161; *J. B.* 1866, 164). Man erhitzt eine Lsg. von $CaSO_4.2H_2O$ im geschlossenen Rohr auf 130° bis 150°, öffnet das Rohr noch heiß, wirft die Kristalle in absol. A. und trocknet bei 100°. LE CHATELIER (*Thonind.-Ztg.* 12, 659; *C.-B.* 1889, I, 203). Die Ueberführung von $CaSO_4.2H_2O$ in $CaSO_4.0.5H_2O$ gelingt schon bei kurzem Sieden mit halbgesättigter NaCl-Lsg., doch kann beim Abkühlen leicht Rückverwandlung eintreten (ROSE (*Pogg.* 93, (1854) 606) glaubte daher Kristalle mit 1 Mol. H_2O erhalten zu haben) und das NaCl ist nicht ganz leicht zu entfernen. In völlig reiner, gut kristallisierter Form erhält man das Halbhydrat am besten durch 18-stündiges Erwärmen von $CaSO_4,2H_2O$

(20 g) mit 50 ccm HNO_3, D. 1.4. VAN 'T HOFF u. ARMSTRONG (*Ber. Berl. Akad.* **1900**, 559). — Dieses Hydrat des $CaSO_4$ findet sich zuweilen als Kesselstein. Vgl. JOHNSTON (*Phil. Mag. J.* **13**, 325; *J. prakt. Chem.* **16**, (1839) 100), welcher einen Kesselstein von 93.27% $CaSO_4$ und 6.43% H_2O (ber. 93.79, 6.21) in einem Dampfkessel fand, der mit zwei Atm. Druck arbeitete; vgl. ferner JOHNSON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **5**, 112); MARQUART (*Jahrb. Miner.* **1859**, 819; *J. B.* **1859**, 133); VÖLCKER (*J. prakt. Chem.* **101**, 497; *J. B.* **1867**, 192).

h) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Findet sich in der Natur als Gips und Alabaster. Die Zellen der Musaceen, Scitamineen und anderer Pflanzen enthalten häufig Kristalle von $CaSO_4,2H_2O$. SCHLEIDEN (*Grundzüge der wiss. Botanik*, 3. *Aufl.*, *Leipzig* **1849**, 1, 169). — Vgl. besonders Absatz c). — Gips kristallisiert monoklin prismatisch; a : b : c = 0.6899 : 1 : 0.4124; β = 98°18′. DES CLOIZEAUX. Die natürlichen Kristalle zeigen meist die nach der c-Achse langprismatische Kombination von b{010}, m{110}, o{111}, ω{11$\bar{1}$} oder linsenförmige Kristalle mit ω{113}, o{111}, c{001}. Sehr häufig Zwillinge nach {100}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *68°30′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 36°12′; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 41°20′; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$10) = *59°15′. Höchst vollkommen spaltbar nach b, ziemlich vollkommen nach ω, deutlich nach a. Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 407). Optische Konstanten bei verschiedenen Temperaturen. E. H. TUTTON (*Z. Kryst.* **46**, (1908) 129). Härte 1.5 bis 2. — D.⁰ im Vakuum 2.322, LE ROYER u. DUMAS; D.¹⁵ 2.3057, STOLBA; 2.331, FILHOL. Aus der wss. Lsg. kristallisiert das Dihydrat in Nadeln. Läßt man eine konz. Lsg. von $Ca(NO_3)_2$ durch eine poröse Membran zu einer Lsg. von Na_2SO_4 diffundieren, so bilden sich an der Berührungsfläche Nadeln von 2 bis 3 mm Länge. BECQUEREL (*Compt. rend.* **79**, (1874) 86). — Gipsklumpen, welche in Salzwasser gelegen hatten, zeigten zuweilen, aber nicht immer, auffällige Umwandlung in großkristallinische Massen. MEUNIER (*Compt. rend.* **137**, (1903) 942; *C.-B.* **1904**, I, 149).

Reagiert neutral. KENNGOTT. Die Lsg. des vorsichtig entwässerten $CaSO_4,2H_2O$ reagiert neutral. SCHOTT. Nach LAUGIER (*J. Chim. méd.* **6**, (1830) 325) und BIEWEND (*J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 252) reagiert nicht nur die Lsg. des gebrannten, sondern auch die des ungebrannten Marienglases in W. alkal. — Durch Erhitzen geht $CaSO_4,2H_2O$ zunächst in eine andere, dihydratische Form über, gekennzeichnet durch Auftreten einer Induktionsperiode sowie durch veränderte optische Eigenschaften; beim Abkühlen verläuft die Umwandlung wieder rückwärts. DAVIS (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 727; *C.-B.* **1907**, II, 2025). — Die Kristalle des natürlichen Gipses verwittern unter 100°. PAPE (*Pogg.* **135**, 1; *J. B.* **1868**, 60). Gepulverter Gips verliert, wenn auch langsam, die Gesamtmenge des W. bei 100°, KRAUT, schon unter 100°, KNAPP. Auch gefälltes $CaSO_4,2H_2O$ verliert das W. im Dampfbade. GUNNING (*Chem. N.* **22**, 307; *C.-B.* **1871**, 148); vgl. jedoch c). Nach SHENSTONE u. CUNDALL beginnt die Entwässerung bereits bei 40° und kann bei 70° vollkommen werden. (*J. Chem. Soc.* **53**, 544; *J. B.* **1888**, 265). Die Entwässerungskurve soll einen Knickpunkt bei der Zus. $CaSO_4,1.5H_2O$ zeigen, jedoch keinen bei der Zus. $CaSO_4,0.5H_2O$. HANNAY (*J. Chem. Soc.* **32**, (1877) 393). Ueber die Entwässerung vgl. auch MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **19**, 222; *Compt. rend.* **24**, 695; *J. B.* **1847** u. **1848**, 395); PLESSY (*Compt. rend.* **24**, 658, 812; *J. B.* **1847** u. **1848**, 395). Tafelförmiger Gips verliert das W. leichter als faseriger. HOW (*Phil. Mag.* [4] **39**, 279; *C.-B.* **1870**, 276). Ueber das Verhalten bei 100° im Vakuum vgl. PRECHT u. KRAUT (*Ann.* **178**, (1875) 129). — Beim Entwässern zerfällt der Gips zu einem weißen Pulver oder verwandelt sich in eine weiße, leicht zerreibliche Masse.

Aeltere, schlecht stimmende Analysen von BUCHHOLZ, GIESE, KLAPROTH, BERTHIER, BERGMAN (vgl. 4. Aufl. d. Handb., 1844, Bd. II, S. 199).

i) *Wässrige Lösung.* — Aeltere Angaben über die Löslichkeit von $CaSO_4$ in W. sind unzuverlässig, da bei denselben die starke Neigung der Lsgg. zur Uebersättigung nicht genügend berücksichtigt wurde. Solche Angaben vgl. bei BUCHHOLZ, GIESE, POGGIALE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **8**, (1843) 469); TIPP (*Pharm. Viertelj.* **3**, 506; *J. B.* **1854**, 325); LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, 173; *J. B.* **1866**, 164; *Ann. Chim. Phys.* [5] **3**, (1874) 477); CHURCH (*Laboratory* **1**, 418; *J. B.*

1867, 192; COSSA (*Bull. soc. chim.* [2] **20**, (1873) 440); ERLENMEYER (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* 1872, 269; *J. B.* **1873**, 254); MÖLLER (*Pogg.* **117**, 386; *J. B.* **1862**, 11). — $CaSO_4$, $2H_2O$ löst sich am reichlichsten in W. von 35°. POGGIALE, von 32° bis 41°. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 274), weniger reichlich bei höherer oder niedrigerer Temp. Ein Teil $CaSO_4,2H_2O$ löst sich bei:

Temp.:	0	18	24	32	38	41	53	72	86	99°
in T. Wasser:	415	386	378	371	368	370	375	391	417	451

Demnach lösen sich T. $CaSO_4$ in 100 T. W. bei

Temp.:	0	18	24	32	38	41	53	72	86	99°
in T. Wasser:	525	488	479	470	466	468	474	495	528	571 MARIGNAC.

1 T. $CaSO_4$ löst sich bei	0	5	10	15	20	25	30	35°
in T. Wasser:	415	412	407	398	371	365	361	359

DROEZE (*Ber.* **10**, 330; *J. B.* **1877**, 74).

$CaSO_4.2H_2O$ löst sich bei 26° in 372 T. W. zu einer Lsg. von $D.^{26}$ 1.0026, $D.^{31}$ 1.0031. CAMERON (*J. Phys. Chem.* **5**, 556; *C.-B.* **1902**, I, 164). Nach STOLBA (*J. prakt. Chem.* **97**, 503; *J. B.* **1866**, 16) beträgt $D.^{15}$ der gesättigten Lsg. 1.0022. — Aus der Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. bei 18°: k = 1770, berechnet KOHLRAUSCH u. ROSE (*Wied. Ann.* **50**, 127; *J. B.* **1893**, 102) einen Gehalt derselben von 1070 mg im Liter. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit beträgt um 18° herum 0.003. KOHLRAUSCH u. ROSE; vgl. auch HOLLEMANN (*Z. physik. Chem.* **12**, 125; *J. B.* **1893**, 100). — 1 Liter W. löst bei 18° 2.040 g Gips. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **50**, 355; *C.-B.* **1905**, I, 200).

Löslichkeit, ermittelt aus der Leitfähigkeit (dieselbe ist in Normaleinheiten angegeben) nach HULETT u. ALLEN (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 667; *C.-B.* **1902**, II, 560):

Temp.	g $CaSO_4$ in 100 ccm	Millimol für 1 Liter	$D_{T°}^{T°}$	λ für T°	λ für 25°
0°	0.1759	12.926	1.001970	0.000945	0.001985
10°	0.1928	14.177	1.001727	0.001486	0.002080
18°	0.2016	14.817	1.000590	0.001830	
25°	0.2080	15.295	0.999109	0.002206	0.002206
30°	0.2091	15.361	0.997891	0.002445	
35°	0.2096	15.405	0.996122	0.00268	0.002226
40°	0.2097	15.413	0.99439	0.002845	0.002232
45°	0.2083	15.310	0.992370	0.003045	0.002264
55°	0.2010	14.765	0.98796	0.003307	
65.3°	0.1932	14.200	0.98256	0.003603	
75°	0.1847	13.575	0.977724		
100°	0.1619	11.900			
107°		11.390			

Löslichkeit verschiedener Arten von $CaSO_4,2H_2O$ im T. W. nach GOLDAMMER (*Pharm. C.-H.* **29**, 193; *C.-B.* **1888**, 709):

Temp.:	0	7.5	15	22.5	30	37.5	45	60	75	90	100°
Gefällt:	561.5	526	497.5	481	475	463	473.5	484	507.5	336.5	556
Handelsware:	558	526	497.5	481.5	475	469	474.5	486.5	508	530	557
Gepulv. Mariengl.:	575.5	520	493	479	470	465	470.5	482	503	534	554.5

Vgl. hierzu: RAUPENSTRAUCH (*Pharm. C.-H.* **29**, 229; *C.-B.* **1888**, 821); GOLDAMMER (*Pharm. C.-H.* **29**, 375; *C.-B.* **1888**, 1199).

Die Löslichkeit zwischen 0° und 38° läßt sich ausdrücken durch die Formel: $0.1771 + 0.00187162\,(t-0.8) - 0.0000247095\,(t-0.8)^2$; diejenige oberhalb 38° durch die Formel: $0.2117 - 0.000192371\,(t-38.8) - 0.0000100029\,(t-38.8)^2$. RAUPENSTRAUCH (*Monatsh.* **6**, 563; *Ber.* **18**, (1885) 598 (Ref.)). — Der Zeichenwechsel der Löslichkeitsänderung des Gipses bei Aenderung

der Temp. hängt mit demjenigen der bei der Lsg. absorbierten Wärme zusammen; die verstärkte Löslichkeitsabnahme bei 107° ist eine Folge der B. des Halbhydrats. VAN 'T HOFF u. ARMSTRONG. — Die Korngröße des $CaSO_4$ ist von Einfluß auf die Löslichkeit; während sich Gipsstückchen von 0.002 mm und mehr bei 25° zu 15.33 Millimol im l lösen, steigt die Löslichkeit bei einem Durchmesser von 0.0003 mm auf 18.2 Millimol; in letzterem Falle fällt das im Ueberschuß gelöste $CaSO_4$ so lange wieder aus der Lsg. aus, bis dieselbe wieder 15.33 Millimol im l enthält. Gleichzeitig aber vergrößert sich die Korngröße auf 0.002 mm im Minimum. HULETT (*Z. physik. Chem.* **37.** 385; *C.-B.* **1901**, II, 161). Auch CAVAZZI (*L'Industria chimica* **6.** 366; *C.-B.* **1905**, I, 1693) warnt wegen der leicht eintretenden Uebersättigung zur Vorsicht bei der Best. der Löslichkeit des $CaSO_4.2H_2O$. Man darf, wenn man diese Löslichkeit bestimmen will, das Lösungsmittel nicht in Berührung mit entwässertem $CaSO_4$ kommen lassen. Der höchste Grad der Uebersättigung wurde mit 9.47 g $CaSO_4$ oder 11.976 g $CaSO_4.2H_2O$ im l erreicht, als bei mäßiger Temp. gebranntes Selenitpulver bei 15° fünf Minuten lang mit W. stark geschüttelt wurde. CAVAZZI.

Der Grenzwert der mol. Leitfähigkeit liegt bei ca. 240 für 18°; bei der Verwendung gesättigter Lsgg. von $CaSO_4$ als Basis der Leitfähigkeit ist auf die Uebersättigung Rücksicht zu nehmen, welche bei Anwendung von feinkörnigem Material zu Anfang eintritt (vgl. oben). HULETT (*Z. physik. Chem.* **42.** 577; *C.-B.* **1903**, I, 684); daselbst auch eine Formel zur Berechnung des Gehaltes der Lsg. an $CaSO_4$ aus der Leitfähigkeit.

Aequivalentleitfähigkeit in wss. Lsg. bei 18° nach
MAC GREGORY (*Wied. Ann.* **51.** (1894) 132) (*m = gr-Aeq.* (*Lit.*)):

m	0.0001	0.0005	0.001	0.005	0.11
$k/m.10^8$	1079	1025	977.6	804.6	719.8

Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zwischen 18 und 26°: $\frac{\Delta k}{k_{18}} = 0.023$. MAC GREGORY. — Leitfähigkeit eines ccm-Würfels der gesättigten Lsg. bei 18° in reziproken Ohm: $\lambda \cdot 10^6 = 1885$. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44.** 197; *C.-B.* **1903**, II, 275). — Messungen der Leitfähigkeit auch bei BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* **42.** (1902) 577; **46.** (1903) 546). — Ueberführungszahl für das Kation in 0.005 norm.-Lsg.: n 0.441. STEELE u. DENISON (*J. Chem. Soc.* **81.** (1902) 456). — Geschmack der Lsg. schwach fade.

Nicht übersättigte Lsgg. werden erhalten, wenn man einen großen Ueberschuß von natürlichem oder gefälltem Dihydrat anwendet. Der ungelöst bleibende Teil behält hierbei seinen Wassergehalt unverändert bei. $CaSO_4$, welches durch Entwässern von Dihydrat bei 130 bis 140° bereitet wurde, bildet mit W. in zehn Minuten eine übersättigte Lsg. (1:110), welche nach dem Filtrieren Kristalle absetzt. Der ungelöst gebliebene Anteil ist dabei in Dihydrat verwandelt worden. Bei Rotglut entwässertes Dihydrat gibt infolge seiner langsameren Löslichkeit (vgl. S. 230) nach 24 Stunden zuerst eine Lsg., welche $^1/_{536}$ bis $^1/_{595}$ $CaSO_4$ enthält, doch findet bei längerer Berührung immer weitere Lsg. statt, so daß man nach 10 bis 30 Tagen übersättigte Lsgg. enthält, welche $^1/_{372}$ bis $^1/_{323}$ $CaSO_4$ enthalten, welche aber in dem Maße ihre Uebersättigung verlieren, wie der überschüssig vorhandene $CaSO_4$ sein Kristallwasser wieder aufnimmt. In gleicher Weise verhält sich auch natürlicher Anhydrit, welcher sich in W. innerhalb eines Tages zu $^1/_{552}$, innerhalb von 40 Tagen zu $^1/_{351}$, innerhalb von acht Monaten zu $^1/_{457}$ löst, ohne daß sich dabei der ungelöste Teil vollkommen in Dihydrat verwandelt. (Vgl. hierüber auch bei e).) Uebersättigte Lsgg. von $CaSO_4$ entstehen auch durch Einkochen wss. Lsgg. von $CaSO_4$;

auch wenn sich bereits Dihydrat abgesetzt hat, enthält das Filtrat noch $^1/_{370}$ bis $^1/_{450}$ $CaSO_4$, ohne sich beim Erkalten zu trüben. Beim Einengen in der Wärme kann $^1/_{306}$, beim Verdunsten ohne Wärme sogar $^1/_{162}$ $CaSO_4$ in der über den ausgeschiedenen Kristallen stehenden Mutterlauge gelöst bleiben. Durch Neutralisieren von verd. H_2SO_4 mit $CaCO_3$ erhält man eine Lsg., welche $^1/_{114}$ $CaSO_4$ enthält; aus dieser Lsg. kristallisiert bei 24-stündigem Stehen soviel aus, daß noch $^1/_{318}$ gelöst bleibt. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 274).

Uebersättigte Lsgg., welche $^1/_{110}$ bis $^1/_{150}$ $CaSO_4$ enthalten, setzen schnell Kristalle ab; Lsgg. mit $^1/_{350}$ $CaSO_4$ kristallisieren nicht freiwillig. Eine Lsg. von $^1/_{288}$ $CaSO_4$ hat in 14 Tagen erkennbare Kristalle abgeschieden, nach einem Monat enthält sie noch $^1/_{312}$, nach zwei Monaten $^1/_{414}$, nach drei Monaten $^1/_{446}$ $CaSO_4$, trotz häufigen Schüttelns. Kochen vermindert die Uebersättigung, ohne sie völlig aufzuheben. Die besondere Beständigkeit dieser übersättigten Lsgg. führt MARIGNAC darauf zurück, daß beim Rückgang der übersättigten Lsg. zur normalen keine erhebliche Aenderung in der D. und demnach auch keine Strömung eintritt, welche die abgeschiedenen Kristalle mit allen Teilen der Fl. in Berührung bringen könnte. MARIGNAC. Nach HULETT ist die Löslichkeit durch die Korngröße stark beeinflußt; vgl. hierüber oben.

k) *Löslichkeit in Säuren.* — Kalte HCl löst $CaSO_4$ wenig, sd. verd. HCl und HNO_3 lösen vollständig; in beiden Fällen ist das Filtrat durch H_2SO_4 fällbar. H. ROSE (*Pogg.* **95**, (1855) 108). Die Löslichkeitsverhältnisse in verd. HCl und HNO_3 sind ähnliche wie die des $BaSO_4$, vgl. dieses. OSTWALD u. BANTISCH (*J. prakt. Chem.* [2] **29**, 52; *J. B.* **1884**, 18); daselbst auch Zahlenangaben über Löslichkeit in verd. HCl, HNO_3, Monochloressigsäure und Ameisensäure.

Nach LUNGE lösen bei Temp.:	25	25	25	25	25	101.0	102.0	103.0
100 ccm verd. HCl von %	0.77	1.56	3.06	4.70	6.12	0.77	3.06	6.12
g $CaSO_4$:	0.6405	0.8821	1.2639	1.5342	1.6539	1.1209	3.1780	4.6902

Nach RINNE (*C.-B. f. Miner. u. Geol.* **1904**, 116) verläuft die Auflösung von Gipskristallen in HCl nach den verschiedenen Richtungen ungleichmäßig. Behandelt man aber Gipskristalle längere Zeit mit einer gesättigten Lsg. von $CaSO_4$, so findet keine Veränderung ihrer Form statt. HULETT (*J. Am. Chem. Soc.* 27, 49; *C.-B.* **1905**, I, 719). — In verd. H_2SO_4 leichter löslich als in Wasser. ENDEMANN (*J. anal. and appl. Chem.* 7, 181; *C.-B.* **1893**, II, 190).

Löslichkeit des $CaSO_4$ in H_2SO_4 von verschiedenem Gehalt bei verschiedener Temp. nach CAMERON u. BREAZEALE (*J. Phys. Chem.* 7, 571; *C.-B.* **1904**, I, 149):

D. der Lsg.	g H_2SO_4 im Liter	g $CaSO_4$ im Liter bei		
		25°	35°	43°
0.99911	0.00	2.126		2.145
1.00249	0.48	2.128	2.209	2.236
1.00255	4.87	2.144	2.451	2.456
1.00509	8.11	2.203		2.760
1.00979	16.22	2.382		3.116
1.03015	48.67	2.727	3.397	3.843
1.04347	75.00	2.841		4.146
1.07561	97.35	2.779	3.606	
1.11339	194.70	2.313	3.150	3.551
1.14175	243.35	1.901		2.959
1.16814	292.02	1.541		2.481

Die bei der Auflösung in verd. H_2SO_4 erfolgende Kondensation ist ziemlich beträchtlich. CAMERON u. BREAZEALE. Ueber Löslichkeit in konz. H_2SO_4 vgl. $CaH_2(SO_4)_2$.

Löslichkeit von $CaSO_4$ (Bodenkörper war stets reiner Gips) in verschieden konz. Lsgg. von H_3PO_4 nach TABER (*J. Phys. Chem.* 10, (1906) 626; *C.-B.* 1907, I, 324):

g P_2O_5 im Lit.:	0.0	5.0	10.5	21.4	46.3	105.3	145.1	204.9
g $CaSO_4$ im Lit.:	2.126	3.138	3.734	4.456	5.760	7.318	7.920	8.383
D.^{25}:	—	1.002	1.007	1.016	1.035	1.075	1.106	1.145

g P_2O_5 im Lit.:	312.0	395.7	494.6
g $CaSO_4$ im Lit.:	7.965	6.848	5.573
D.^{25}:	1.221	1.230	1.344

1 T. $CaSO_4$ löst sich in 218 T. CO_2-haltigem Wasser. BEYER (*Arch. Pharm.* [2] 150, (1872) 193).

l) *Löslichkeit in Salzlösungen.* — Die Löslichkeit wird im allgemeinen durch Ggw. von — nicht zu konz. — Lsgg. der Sulfate des K und des Mg sowie von Ca-Salzen vermindert, durch Ggw. anderer Salze vermehrt. Nitrate lösen stärker als Chloride. Die Sulfate des Na und NH_4 zeigen keinen oder nur geringen Einfluß. DROEZE (*Ber.* 10, (1877) 338); COHN (*J. prakt. Chem.* [2] 35, 43; *J. B.* 1887, 177).

α) Löslichkeit in NaCl. — NaCl vermehrt die Löslichkeit des $CaSO_4$; die Lsg. in NaCl enthaltendem W. wird durch Zusatz von H_2SO_4 nicht gefällt. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 18, 1, 234); WACKENRODER (*Ann.* 41, (1842) 316). 10 ccm gesättigte NaCl-Lsg. nehmen bei 8.5° 0.6785, bei 13.5° 0.6665 g $CaSO_4.2H_2O$ auf. 100 ccm $^1/_3$-gesättigter NaCl-Lsg. lösen bei 13.5° 0.671, $^1/_5$-gesättigter Lsg. 0.4085 g $CaSO_4.2H_2O$. DROEZE (*Ber.* 10, (1877) 338). In einer Lsg. von 20 % NaCl löst sich fast doppelt soviel $CaSO_4$, als in einer Lsg. von 1 % NaCl. ORLOW (*J. russ. phys. Ges.* 34, 949; *C.-B.* 1903, I, 497). Ueber das Gleichgewicht zwischen $CaSO_4$ und NaCl in wss. Lsg. unvollständige Angaben von MUIR (*Chem. N.* 36, 229; *J. B.* 1877, 28). Eine Lsg., welche 318.3 g NaCl im Liter enthält (konz. Lsg.) vermag bei 25° 5.52 g $CaSO_4$ aufzunehmen. CAMERON u. BROWN (*J. Phys. Chem.* 9, 210; *C.-B.* 1905, I, 1362).

Es lösen bei Temp.:	21.5	19.5	21.0	18.0	17.5
100 ccm einer NaCl-Lsg. von %:	3.53	7.35	11.12	14.18	17.46
g $CaSO_4$:	0.5115	0.6429	0.7215	0.7340	0.7369

Es lösen bei Temp.:	100.0	102.5	103.0°
100 ccm einer NaCl-Lsg. von %:	3.53	14.18	17.46
g $CaSO_4$:	0.4891	0.6248	0.6299

LUNGE (*J. Soc. Chem. Ind.* 4, 31; *J. B.* 1885, 103).

Es lösen bei Temp.:	20	44	67	85	101	130
100 ccm einer NaCl-Lsg. von %:	19.80	19.93	19.95	19.90	20.08	19.92
g $CaSO_4$:	0.823	0.830	0.832	0.823	0.682	0.392

Es lösen bei Temp.:	165	169	179	225°
100 ccm einer NaCl-Lsg. von %:	20.04	20.05	20.10	21.00
g $CaSO_4$:	0.250	0.244	0.229	0.178

TILDEN u. SHENSTONE (*Proc. Roy. Soc.* 38, (1885) 331). — Die Kurven, welche die Beziehungen zwischen der gelösten Menge des $CaSO_4$ zu der Konzentration der Lsg. an NaCl bei konstanter Temp. ausdrücken, zeigen unterhalb 37.5° ein Maximum, sowohl, wenn man die Löslichkeit auf das Gewicht, als auch, wenn man sie auf das Volum des Lösungsmittels bezieht. CAMERON. Dieses Maximum steht vielleicht in Zusammenhang mit der Kontraktion des Lösungsmittels; durch Annahme komplexer Ionen ist es nicht zu erklären, ebensowenig mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes. CAMERON. Die bei 80° bestimmte Löslichkeitskurve von $CaSO_4$ in NaCl-Lsg. scheint bei einem Gehalt von 7.3 $CaSO_4$ und 155 g NaCl im Liter ein Maximum zu zeigen. Da keine der Lsgg. alkal. oder sauer war, und da die feste Phase in jedem Falle, auch bei einem Gehalt von 290 g NaCl im l, Ca und SO_4 im Verhältnis 1 : 1 enthielt, da ferner in der festen Phase kein Na oder Cl auftrat, so existiert in diesen Lsgg.

zwischen 25 und 80° kein Doppelsalz. CAMERON (*J. Phys. Chem.* **11**, 495; *C.-B.* **1907**. II. 1892). — Digeriert man 200 ccm einer bei gewöhnlicher Temp. gesättigten Lsg. von NaCl mit 5 g NaCl und 5 g $CaSO_4.2H_2O$, so erhält man bei verschiedenen Tempp. Lsgg., deren Gehalt aus folgender Tabelle ersichtlich ist; es geht aus den folgenden Zahlen hervor, daß bei keiner Temp. das Ca vollständig an H_2SO_4 gebunden ist. ARTH u. CRÉTIEN (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, 778; *C.-B.* **1906**, II. 1712).

Temp	CaO	SO_3	Cl	$CaSO_4$ ber. aus CaO	$CaSO_4$ ber. aus SO_3
0°	0.1838	0.2548	15.253	0.4464	0.4334
10°	0.1845	0.2602	15.920	0.4477	0.4426
25°	0.1899	0.2670	15.967	0.4609	0.4542
40°	0.2065	0.2781	16.123	0.4938	0.4730
50°	0.2100	0.2841	16.270	0.5093	0.4832
60°	0.2185	0.2968	16.324	0.5305	0.5047
62.5°		0.2993	16.361		0.5091
65°	0.2240	0.2204	16.459	0.5435	0.3749
71°	0.2299	0.2135	16.486	0.5578	0.3631
75°	0.2309	0.2109	16.524	0.5606	0.3587
85°	0.2225	0.2069	16.670	0.5399	0.3519
99°	0.2068	0.2007	17.128	0.5066	0.3414

Eine Lsg. von NaCl, welche noch NaCl als Bodenkörper enthält, gibt beim Versetzen mit einer gesättigten Lsg. von $CaSO_4$ keinen Nd. CLOËZ (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 167; *C.-B.* **1903**. I. 791). Daselbst auch Angaben über die Löslichkeit des $CaSO_4$ in NaCl-Lsgg. von verschiedenem Gehalt. Dieselben scheinen jedoch nicht ganz zuverlässig zu sein, da sie sowohl mit den Ermittlungen von CAMERON, als auch mit denjenigen von D'ANSELME (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 372; *C.-B.* **1903**, I. 1320) in Widerspruch stehen, während letztere beiden übereinstimmen.

Löslichkeit des $CaSO_4$ in verschieden konz. Lsgg. von NaCl, nach D'ANSELME:

NaCl pro Liter		Wasserfreies $CaSO_4$ gelöst im Liter		NaCl pro Liter		Wasserfreies $CaSO_4$ gelöst im Liter	
g	Mol.	14°	20°	g	Mol.	14°	20°
0	0	1.70	2.10	117.	2	7.10	7.30
2.925	1/20	2.32	2.70	131.6	2¼	7.20	7.30
5.850	1/10	2.79	3.15	146.2	2½	7.10	7.13
11.70	1/5	3.41	3.75	160.8	2¾	7.00	7.05
14.62	1/4	3.68	4.00	175.6	3	6.80	6.80
29.25	1/2	4.40	4.70	204.7	3½	6.30	6.30
58.50	1	5.72	6.00	234.0	4	5.90	5.90
87.75	1½	6.58	6.85	263.2	4½	5.50	5.52
102.3	1¾	6.90	7.15	292.6	5	5.30	5.30

Ueber die Löslichkeit in wss. NaCl bei Ggw. von $CaCO_3$ als fester Phase: CAMERON u. SEIDELL (*J. Phys. Chem.* 5. 643; *C.-B.* **1902**. I. 558).

β) Löslichkeit in anderen Chloriden. — Ueber die Umsetzung mit Alkalichlorid in wss. Lsg.: MUIR (*Chem. N.* **36**, 202; *J. B.* **1877**. 1153). — Eine konz. *Lsg. von NH_4Cl*, welche 375.3 g NH_4Cl im l enthält, löst bei 25° 7.38 g $CaSO_4$. CAMERON u. BROWN. Die Löslichkeitsvermehrung durch NH_4Cl wurde bereits beobachtet durch A. VOGEL (*J. prakt. Chem.* 1 (1834) 196) und A. VOGEL jun. (*Repert.* [3] 5. 342; *J. B.* **1850**. 298). — Löslichkeit in konz. wss. NH_4Cl bei 15°: 1:92. FASSBENDER (*Ber.* 9. (1876) 1361). — Nach TILDEN u. SHENSTONE

lösen bei Temp.:	8	9	25	39	60	80	120°
100 ccm einer NH_4Cl-Lsg. von %	25	25	25	25	25	25	25
g $CaSO_4$	1.030	1.023	1.096	1.126	1.333	1.026	1.000

Ueberschüssiges $CaSO_4$ löst sich in Lsgg. von NH_4Cl unzersetzt in einer Menge, die mit dem NH_4Cl-Gehalt der Lsg. steigt. Enthält die Lsg. aber mehr als 60 g NH_4Cl, so löst sich mehr CaO als SO_3. Bei 333 g NH_4Cl im Liter enthält sie z. B. 4.9 g SO_3 und 4.4 g CaO, während dem SO_3-Gehalt nur 3.4 g entsprechen. Ditte (*Compt. rend.* 126. 694; *C.-B.* 1898, 981). — Die Löslichkeitskurve in verschieden konz. Lsgg. von NH_4Cl bei 25° zeigt ein Maximum bei einer Konzentration von 210 g NH_4Cl im l; sie beträgt dann 10.88 g $CaSO_4$; zu beiden Seiten dieses Maximums verläuft sie ziemlich steil. Cameron u. Brown (*J. Phys. Chem.* 9. 210; *C.-B.* 1905, I, 1362). Alle Angaben hierüber vgl. Treumann (*Dissert. Breslau* 1864). Die *Löslichkeit in $MgCl_2$-Lsg.* ist erheblich größer als in W. und zeigt ein deutliches Maximum bei einem Gehalt von 105 g $MgCl_2$ im Liter. Eine konz., 476.5 g $MgCl_2$ im l. enthaltende Lsg. nimmt bei 25° 1.09 g $CaSO_4$ im l. auf. Cameron u. Brown. Cameron u. Seidell. Nach Tilden u. Shenstone

lösen bei Temp.:	9	39	80
100 ccm einer $MgCl_2$-Lsg. von %	19.7	11.1	9.99
g $CaSO_4$:	0.765	2.744	1.038

In $CaCl_2$-Lsg. ist die Löslichkeit viel geringer und zwar bedingen gerade die ersten Zusätze, bis zu 2% $CaCl_2$, die größte Abnahme der Löslichkeit. Cameron u. Seidell. In einer Lsg. von 40% $CaCl_2$ löst sich nur der vierzigste Teil von demjenigen $CaSO_4$, welches sich in einer 1%igen $CaCl_2$-Lsg. auflöst. Orlow (*J. russ. phys. Ges.* 34, 949; *C.-B.* 1903, I, 497). In gesättigter Lsg. von $CaCl_2$ löst sich praktisch überhaupt kein $CaSO_4$. Cameron u. Brown (*J. Phys. Chem.* 9, 210; *C.-B.* 1905, I, 1362).

Nach Lunge lösen bei Temp.:	23.0	24.0	25.0	25.0	25.0	101.0	102.5	103.5°
100 ccm einer $CaCl_2$-Lsg. von %	3.54	6.94	10.36	15.90	16.91	3.54	10.36	16.91
g $CaSO_4$:	0.1225	0.0963	0.0886	0.0734	0.0702	0.1370	0.1426	0.1301

Nach Tilden u. Shenstone lösen bei Temp.:	15	21	39	72	94	138	170	195
100 ccm einer $CaCl_2$-Lsg. von %	15.00	14.70	15.00	14.90	15.16	14.70	14.82	14.70
g $CaSO_4$:	0.063	0.068	0.091	0.100	0.110	0.071	0.031	0.022

γ) *Löslichkeit in Nitraten.* — Die Löslichkeit wird durch *Zusatz von KNO_3* erhöht. A. Vogel jun. Dieselbe beträgt in konz. Lsg. von KNO_3 bei 15° 1:82, bei 20° 1:69. Fassbender (*Ber.* 9, (1876) 1361).

Löslichkeit von $CaSO_4.2H_2O$ bei 25° in verschieden konz. Lsgg. von KNO_3:

D. der Lsg.	0.9981	1.0081	1.0154	1.0321	1.0625	1.0924	1.1224	1.1539
g KNO_3 im l	0	12.5	25	50	100	150	200	260
g $CaSO_4$ (wasserfrei) im l	2.084	3.284	4.080	5.255	6.855	7.907	8.688	B. von Syngenit.

Seidell u. Smith (*J. Phys. Chem.* 8, (1904) 493). Eine konz. *Lsg. von $NaNO_3$*, welche 668.4 g dieses Salzes im l. enthält, vermag bei 25° 7.16 g $CaSO_4$ pro l. aufzunehmen. Cameron u. Brown. 100 ccm einer gesättigten $NaNO_3$-Lsg. nehmen bei 8.5° 1.086 g, 100 ccm einer zu $^1/_3$ gesättigten Lsg. nehmen bei 13.5° 0.314 g $CaSO_4.2H_2O$ auf. Droeze (*Ber.* 10, (1877) 338).

Löslichkeit von $CaSO_4.2H_2O$ bei 25° in verschieden konz. Lsgg. von $NaNO_3$:

D. der Lsg.	0.9981	1.0163	1.0340	1.0684	1.1336	1.1916	1.3639	1.3904
g $NaNO_3$ im l	0	25	50	100	200	300	600	655
g $CaSO_4$ (wasserfrei) im l	2.084	4.252	5.500	7.100	8.790	9.282	7.886	7.238

Seidell u. Smith. — Eine konz. *Lsg. von NH_4NO_3* löst bei 25° 7.55 g $CaSO_4$ pro Liter. Die Löslichkeitskurve in verschieden konz. Lsgg. von NH_4NO_3 bei 25° verläuft ziemlich flach, zeigt aber doch ein Maximum bei einem Gehalt von 750 g NH_4NO_3 im l mit 12.20 g $CaSO_4$. Cameron u. Brown. — Eine konz. *Lsg. von $Mg(NO_3)_2$*, welche im Liter 615.1 g dieses Salzes enthält, löst bei 25° 15.20 g $CaSO_4$ pro Liter. Cameron u. Brown.

Löslichkeit von $CaSO_4.2H_2O$ in verschieden konz. Lsgg. von $Mg(NO_3)_2$ bei 25°:

D. der Lsg.	0.9961	1.0205	1.0398	1.0786	1.1498	1.2190	1.2821	1.3553
g $Mg(NO_3)_2$ im l	0	25	50	100	200	300	400	514
g $CaSO_4$ wasserfrei im l	2.084	5.772	7.884	9.920	13.340	14.000	14.683	15.040

SEIDELL u. SMITH (*J. Phys. Chem.* 8, (1904) 493).

Löslichkeit in verschieden konz. Lsgg. von $Ca(NO_3)_2$ bei 25°:

D. der Lsg.	0.9961	1.0138	1.0317	1.0673	1.1369	1.2035	1.2656	1.3281	1.3520
g $Ca(NO_3)_2$ im l	0	25	50	100	200	300	400	500	544
g $CaSO_4$ (wasserfrei) im l	2.084	1.238	1.196	1.134	0.929	0.759	0.569	0.403	0.346

Konz. Lsgg. von $Ca(NO_3)_2$ lösen $CaSO_4$ praktisch überhaupt nicht. CAMERON u. BROWN.

δ) *Löslichkeit in Sulfaten.* — Löslichkeit in *Lsgg. von K_2SO_4, Na_2SO_4 sowie $(NH_4)_2SO_4$* vgl. bei den Doppelsalzen dieser Sulfate mit $CaSO_4$. — In konz. *$MgSO_4$-Lsg.* ist $CaSO_4$ absolut unlöslich. FASSBENDER.

Löslichkeit von $CaSO_4$ in verschieden konz. Lsgg. von $MgSO_4$ bei 25°:

$MgSO_4$ im l:	0	3.20	10.64	42.68	64.14	128.28	149.67	171.2	232.1	298.0	355.0 (gesättigt)
$CaSO_4$ im l:	2.046	1.620	1.471	1.558	1.608	1.627	1.597	1.474	1.254	0.860	0.501
D_{25} der Lsg.:	1.0032	1.0055	1.0118	1.0419	1.0626	1.1190	1.1377	1.1537	1.2095	1.2624	1.3023

CAMERON u. BELL (*J. of Phys. Chem.* 10. 210; *C.-B.* 1906, I, 1776). — Die gleichzeitig an Ag_2SO_4 und $CaSO_4$ gesättigte Lsg. enthält bei 17°, auf 100 ccm Lsg. 7.23 g Ag_2SO_4 und 2.31 g $CaSO_4$ und besitzt D. 1.0083; bei 25° enthält sie 8.11 g Ag_2SO_4 und 2.61 g $CaSO_4$ und besitzt D. 1.010. EULER (*Ark. Kem. Min.* 1904. 143; *C.-B.* 1904, I, 1316).

ε) *Löslichkeit im System CaO, $CaSO_4$, H_2O* bei 25° nach CAMERON u. BELL (*J. Am. Chem. Soc.* 28. 1220; *C.-B.* 1906, II, 1235):

$CaSO_4$ pro l:	0.0	0.391	0.666	0.955	1.214	1.588	1.634	1.722	1.853	1.918	2.030	2.126
CaO pro l:	1.166	1.141	1.150	1.215	1.242	1.222	0.939	0.611	0.349	0.176	0.062	0.0

Bei einem Gehalt der Lsg. an 1.588 $CaSO_4$ und 1.222 CaO sind $Ca(OH)_2$ und $CaSO_4.2H_2O$ auch in fester Phase im Gleichgewicht. Bei höherem Gehalt an $CaSO_4$ ist $CaSO_4.2H_2O$ Bodenkörper, bei niedrigerem $Ca(OH)_2$.

ζ) *Löslichkeit in anderen Salzlösungen.* — Die Löslichkeit von $CaSO_4$ wird erhöht durch Ggw. von Ammoniumsuccinat. WITTSTEIN (*Repert.* 57, (1837) 18). Desgl. durch Ammoniumborat, dessen sd. Lsg. das $CaSO_4.2H_2O$ aufnimmt, worauf beim Erkalten Calciumborat auskristallisiert. POPP (*Ann. Suppl.* 8, (1872) 11). In der gesättigten Lsg. von $Na_2S_2O_3$ löst sich $CaSO_4$ schon in der Kälte reichlich, noch schneller beim Erwärmen. DIEHL. Vgl. die Doppelverbindung von CaS_2O_3 mit $Na_2S_2O_3$. — Vermischt man Gipswasser mit NH_4Cl, NH_4NO_3, KNO_3 oder $NaNO_3$, KCl oder NaCl, so fällt A. aus diesen Mischungen $CaSO_4$ nicht mehr. MARGUERITTE (*Compt. rend.* 38. 308; *J. B.* 1854, 281). — Ueber Löslichkeit in Zuckerlsgg.: STOLLE (*Z. Ver. f. Rübenzuckerind.* 1900, 321; *C.-B.* 1900, I, 1044).

m) *Umsetzungen bei Gegenwart von Wasser.* — Beim Schütteln von $CaSO_4$ mit NH_3-haltigen Fll., wie Gaswasser, können erhebliche Mengen von $(NH_4)_2SO_4$ gebildet werden. WARTH (*Chem. N.* 93. 259; *C.-B.* 1906, II, 287). — Durch Kochen mit der äquivalenten Menge K_2CO_3 (in welcher Konz.?) wird $CaSO_4$ bis auf 4.55 % zersetzt; überschüssige Alkalikarbonate oder -bikarbonate bewirken die Umsetzung bereits in k. wss. Lsg., ohne daß dieselbe durch das gleichzeitig entstehende $(NH_4)_2SO_4$ verhindert wird. Umgekehrt wird $CaCO_3$ durch wss. Lsgg. von Alkalisulfaten durchaus nicht angegriffen; $(NH_4)_2SO_4$ bildet in der Kälte nur spurenweise $CaSO_4$, in der Siedehitze oder beim Ver-

dunsten größere Mengen, wobei NH_3 und CO_2 entweichen. H. ROSE (*Pogg.* **95**, (1855) 289); REINSCH (*N. Jahrb. Pharm.* **33**, 204; *C.-B.* **1870**, 391); VOGEL u. REISCHAUER (*N. Repert.* **6**; *J. B.* **1858**, 124).

II. *Saures.* — 100 T. H_2SO_4, D. 1.82, lösen fast 2 T., 100 T. rauchende H_2SO_4 lösen 10.17 T. $CaSO_4$. STRUVE (*Z. anal. Chem.* **9**, 34; *J. B.* **1870**, 237). 100 T. konz. H_2SO_4 lösen 2.5 T. $CaSO_4$. LIÈS-BODART u. JAQUEMIN (*Compt. rend.* **46**, 1206; *J. B.* **1858**, 123). Ueber Löslichkeit von $CaSO_4$ in verd. H_2SO_4 vgl. S. 238. Da $CaSO_4$ auch in verd. H_2SO_4 viel leichter löslich ist, als in W., so nimmt ENDEMANN (*J. anal. and. appl. Chem.* **7**, 181; *C.-B.* **1893**, II, 190) in dieser Lsg. die Existenz eines sauren Calciumsulfates an. — Setzt man 8.25 T. $CaSO_4$ zu 100 T. H_2SO_4, D. 1.843, so verwandeln sie sich bei 15° in nadelförmige Kristalle und lösen sich bei 70° vollständig auf. Etwas über 100° scheiden sich Kristalle aus, die bei 160° bis 180° wieder verschwinden und gegen 200° wieder auftreten. GRASIDE (*Chem. N.* **31**, 245; *J. B.* **1875**, 199). — Die Lsg. von $CaSO_4$ in konz. H_2SO_4 trübt sich beim Stehen. LIÈS-BODART, sie wird durch W. gefällt, STRUVE; sie scheidet bei Siedehitze $CaSO_4$, bei 100° $CaH_2(SO_4)_2$, bei gewöhnlicher Temp. $CaSO_4,3H_2SO_4$ aus. C. SCHULTZ (*Pogg.* **133**, 137; *J. B.* **1868**, 153).

a) $CaH_2(SO_4)_2$. — B. vgl. oben. Man läßt geglühtes $CaSO_4$ einige Tage in der Wärme mit konz. H_2SO_4 stehen; dasselbe zerfällt dabei zu kleinen Kristallkörnern, auch schießen aus der abgegossenen Mutterlauge beim Erkalten oder beim Anziehen von W. aus der Luft Kristalle von a) an. Auf Thon zu trocknen. — Kurze, durchscheinende, farblose Prismen, welche an feuchter Luft unter Hinterlassung von $CaSO_4$ zerfallen. BERZELIUS (*Ann.* **46**, (1843) 241). Enthielt 58.49 % $CaSO_4$; ber. 58.12 %. BERZELIUS.

b) $CaSO_4.3H_2SO_4$. — B. vgl. oben. Dampft man eine Lsg. von 1 T. $CaSO_4$ in 10 T. H_2SO_4 ein, so setzen sich glänzende Körner von Anhydrit ab; läßt man nun mehr erkalten, so gesteht die Fl. zu flachen, seidenglänzenden Säulen von b). — Schmilzt etwas über 100° zu einer breiigen Masse. SCHULTZ.

			SCHULTZ.	
Ca	40	9.30	8.77	8.69
6H	6	1.40	1.45	
$4SO_4$	384	89.30	90.21	90.33
$CaSO_4.3H_2SO_4$	430	100.00	100.43	

J. *Calciumpyrosulfat.* CaS_2O_7. — Man übergießt $CaSO_4$ in fein gepulvertem Zustande mit SO_3. Lockere oder schwach gesinterte M., die an der Luft lebhaft Feuchtigkeit anzieht und bei Berührung mit W. heftig zischt. SCHULZE (*Ber.* **17**, (1884) 2707). — Verlor beim Erhitzen 36.88 % SO_3; ber. 37.04. Zuweilen war der Gehalt an SO_3 geringer.

K. *Calciumpersulfat.* — Sll. und nur schwer kristallisiert zu erhalten. MARSCHALL (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 396; *J. B.* **1897**, 521).

L. *Calciumthiosulfat.* $CaS_2O_3.6H_2O$. — 1. Man kocht $Ca(OH)_2$ mit S und H_2O und leitet in die Lsg. SO_2 bis zur Entfärbung. HERSCHELL (*Ann. Chim. Phys.* **14**, (1820) 355); LANEAU (*J. Chim. méd.* [4] **9**. 150; *J. B.* **1863**, 189). — 2. Bildet sich gelegentlich bei Oxydation von CaS z. B. beim Liegen an der Luft. GRAHAM (*J. prakt. Chem.* **36**, (1845) 48). Auch aus dem CaS der Sodafabrikation; man kocht dasselbe mit 10 bis 15 % S und H_2O eine Stunde lang, leitet in die w. Lsg. SO_2 nicht bis zur Sättigung und verdampft im Vakuum oder doch bei niedriger Temp. KOPP (*Bull. soc. Mulhouse* **28**. 436; *Wagners Jahresber.* **1858**, 93). Die Temp. des Eindampfens soll 60° nicht übersteigen. HERSCHELL. — 3. Durch Kochen von CaS mit W. und feingemahlenem MnO_2, wahrscheinlich nach:

$2CaS + 8MnO_2 + H_2O = CaS_2O_3 + Ca(OH)_2 + 4Mn_2O_3$. DONATH u. MÜLLER (*Dingl.* 267, 143; *J. B.* 1888, 2689). — 4. Die B. von CaS_2O_3 beim Durchleiten von Luft durch eine Lsg. von $Ca(SH)_2$ oder Ca(OH)(SH) ist nur gering; sie wird erheblich größer, wenn man das Entweichen des H_2S vermeidet. Hierbei bildet sich gleichzeitig CaS_5, welches dann nach $CaS_5 + 3O = CaS_2O_3 + 3S$ in Thiosulfat übergeht. DIVERS u. SHIMIDZU (*J. Chem. Soc.* 45, (1884) 286). — 5. Man vermischt 7 T. krist. $CaCl_2$ mit einer h. konz. Lsg. von 8 T. $Na_2S_2O_3$. Beim Erkalten kristallisiert NaCl; die Mutterlauge wird bei 50° eingeengt und dann abgekühlt, wobei L) kristallisiert. KESSLER (*Pogg.* 74, (1848) 282).

Wasserhelle, große, sechsseitige Säulen des triklinen Systems. Asymmetrisch: a : b : c = 0.7828 : 1 : 1.5170; α = 72°30′; β = 98°34′; γ = 92°45¾′. Oft sehr flächenreiche Kristalle: wichtigste Formen: m{1$\bar{1}$0}, p{110}, b{010}, q{011}, c{001}, c′{00$\bar{1}$}, q′{0$\bar{1}\bar{1}$}, b′{0$\bar{1}$0}, r{101}. (010) : (001) = *107°17¼′; (1$\bar{1}$0) : (010) = *51°3½′; (1$\bar{1}$0) : (001) = *72°41¾′; (011) : (010) = *38°24′; (101) : (001) = *55°27′. Vollkommen spaltbar nach c. ZEPHAROVICH. GROTH (*Chem. Kryst.* II, 1908, 676).

D.[18.5] 1.8715; D.[16] 1.8728. CLARKE u. RICHARDSON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 14, 281; *J. B.* 1877, 43). — Die Kristalle verwittern im Vakuum über konz. H_2SO_4 schon bei gewöhnlicher Temp.; an der Luft verwittern sie erst über 40°. HERSCHELL. Beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß erleiden sie zuweilen eine freiwillige Zers., wobei sie gelb und breiartig werden, S abscheiden und $CaSO_3$ bilden. KOPP (*Bull. soc. Mulhouse* 29, 381; *J. B.* 1859, 251). Die gleiche Zers. vollzieht sich beim Erhitzen der konz. Lsg. über 60°. HERSCHELL. Erhitzt man sie unter Luftabschluß, so verlieren sie W. und S und hinterlassen ein Gemenge von CaS, $CaSO_4$ und vielleicht auch $CaSO_3$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, (1842) 302). Dieser Rückstand phosphoresziert nach Belichtung. FORSTER. — Aus der wss. Lsg. fällt K_2CO_3 einen Teil des Ca als klebrige M., der Rest scheidet sich erst beim Erhitzen des Filtrates in der gewöhnlichen Form ab. — Ein T. der Verb. löst sich in einem T. W. von 3°. HERSCHELL.

M. *Calciumdithionat.* $CaS_2O_6{,}4H_2O$. — Durch Fällen einer Lsg. von MnS_2O_6 mit Kalkmilch. — Luftbeständige Tafeln. PAPE (*Pogg.* 139, 224; *J. B.* 1870, 187). BECHAT (*Bull. soc. chim.* [2] 20, (1873) 436). — Trigonal trapezoedrisch: α = 81°42′. (a : c = 1 : 1.500). Sechsseitige Tafeln von c{111} mit r{100} und ϱ{22$\bar{1}$}. (100) : (111) = *60°3′; Zwillinge nach c. Unvollkommen spaltbar nach c. TOPSOE. GROTH (*Chem. Kryst.* II, 1908, 705). — D. 2.180. TOPSOE (*Ber. Wien. Akad.* [2] 66, (1871) 17). D.[11] 2.176. BAKER (*Chem. N.* 36, 203; *J. B.* 1877, 211). — Die unverletzten Kristalle verwittern bei 78°. PAPE (*Pogg.* 125, 513; *J. B.* 1865, 5). — Löslich in 2.46 T. W. von 19°, in 0.8 T. sd. W., unl. in Alkohol. HEEREN (*Pogg.* 7, (1826) 178). — Lösungswärme von $CaS_2O_6{,}4H_2O$ in 400 Mol. H_2O: —7.97 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 17, 165; *J. B.* 1878, 84). — Enthielt 20.69 CaO; ber. 20.59 %. HEEREN.

N. *Calciumpentathionat.* — Bisher nur in Lsg. dargestellt. Diese Lsg. läßt sich bei Abwesenheit freier S. ohne Zers. einengen. LUDWIG (*Arch. Pharm.* 51, (1847) 275).

O. *Calciumimidosulfat.* a) *Normales.* $Ca_3N_2(SO_3)_4$. *Mit* 6 *oder* 8 *Mol.* H_2O. — Durch Umsetzung einer Lsg. von $(NH_4)_3N(SO_3)_2$ mit einer solchen von $CaCl_2$. BERGLUND (*Bull. soc. chim.* [2] 25, (1876) 456). DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 968; 69, (1896) 1625) konnten die Verb. nach dieser Methode nicht darstellen; sie erhielten sie, jedoch wohl in unreinem Zustande, nach dem Eindampfen, wobei das NH_3 allmählich entweicht. — 2. Man setzt $Ag_3N(SO_3)_2$ mit der ber. Menge von $CaCl_2$ um, dekantiert vom ausgeschiedenen AgCl und dunstet über H_2SO_4 ein. — Rechtwinklige, luftbeständige Prismen und Tafeln; ist,

einmal ausgeschieden, wl. in Wasser. Reagiert gegen Lackmus stark alkalisch. DIVERS u. HAGA.

	Ber. für $Ca_3N_2(SO_3)_4.6H_2O$	BERGLUND. Gefunden.	
Ca	20.83	20.70	20.68
SO_3	55.56	55.36	55.28

	Ber. für $Ca_3N_2(SO_3)_4.8H_2O$	DIVERS u. HAGA. Gefunden.
Ca	19.60	19.60
S	20.92	21.06

b) *Zweidrittelgesättigtes.* $CaHN(SO_3)_2.3H_2O$. — 1. Man dampft die Lsg. von $(NH_4)_2HN(SO_3)_2$ wiederholt mit der ber. Menge $Ca(OH)_2$ ein. — 2. Man zersetzt $Ag_2HN(SO_3)_2$ mit einer Lsg. von 1 Mol. HCl und 2 Mol. $CaCl_2$ und verdampft das Filtrat im Exsikkator. — Strahlenförmige Prismen, getrocknet einige Tage an der Luft haltbar. Gegen Lackmus schwach sauer. DIVERS u. HAGA.

	Berechnet.	DIVERS u. HAGA. Gefunden.
Ca	14.87	14.70
S	23.79	23.59

O[1]. *Ammoniumcalciumimidosulfat.* — Man löst 1 Mol. $Ca(OH)_2$ in der Lsg. von 1 Mol. $(NH_4)_2HN(SO_3)_2$. Bald nachdem Lsg. eingetreten ist, beginnt Kristallisation des Doppelsalzes. Wl. in Wasser. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 962).

P. *Calciumamidosulfat.* $Ca(SO_3.NH_2)_2.4H_2O$. — Dünne Blättchen, sll. in Wasser. LINDBOM (*Lunds Universitets Årskrift.* **13**; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, (1878) 425).

	Berechnet.	LINDBOM. Gefunden.
Ca	13.16	13.73
H_2O	23.68	23.11

Q. *Calciumhydroxylamindisulfat.* — Durch Umsetzung von $(NH_4)_2H(NS_2O_7)$ oder von $(NH_4)_3(NS_2O_7)$ mit $Ca(OH)_2$ werden meist ammoniumhaltige Körper erhalten. Behandelt man diese mit W., so geht wahrscheinlich $(NH_4)Ca(NS_2O_7)$ in Lsg., während hauptsächlich $CaH(NS_2O_7)$ zurückbleibt. Setzt man die Lsg. wieder mit $Ca(OH)_2$ um, so entsteht ein voluminöser Nd., welcher wahrscheinlich aus $Ca_3(NS_2O_7)_2$ besteht. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 565).

Die Ca-Verb. einer Schwefelstickstoffsäure hatte bereits FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 478) durch Einw. von SO_2 auf $Ca(NO_2)_2$ in schönen Nadeln erhalten, welche sich beim Erhitzen unter Abgabe von NH_3 zersetzten.

R. *Ammoniumsulfat-Calciumsulfat.* — Eine konz. wss. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ löst gepulvertes $CaSO_4$ beim Kochen; durch Vermischen von Ca-Verbb. mit $(NH_4)_2SO_4$ wird ein in überschüssigem Ammoniumsalz lösliches Doppelsalz gebildet. H. ROSE (*Pogg.* **110**, 297; *J. B.* **1860**, 637). — Lsgg. von $(NH_4)_2SO_4$, welche im Liter 0.1 Mol. des Salzes enthalten, lösen bei 25° $^2/_3$ soviel $CaSO_4$, als reines W.; Lsgg. von 3 Mol. im l lösen die doppelte Menge $CaSO_4$. SULLIVAN (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 529; *C.-B.* **1905**, II, 17). Bei 25° ergab die Löslichkeitskurve nach SULLIVAN von $CaSO_4$ in $(NH_4)_2SO_4$ kein Anzeichen für die Existenz eines Doppelsalzes. Bei 50° besteht dieselbe jedoch deutlich aus drei sich schneidenden Teilen, deren mittlerer dem Doppelsalz $(NH_4)_2SO_4.CaSO_4.2(?)H_2O$ (vgl. unten) entspricht. BELL u. TABER (*J. Phys. Chem.* **10**, 119; *C.-B.* **1906**, I, 1689).

a) $(NH_4)_2SO_4.CaSO_4.H_2O$ (*Ammoniumsyngenit*). — Bildet einen Bestandteil der aus den Borsäurelagunen Toscanas sich abscheidenden Salze. Ein derartiger kristallinischer Absatz enthielt außer H_3BO_3 und $MgSO_4$ noch gleiche Mol $CaSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$; derselbe bildet beim Versetzen mit wenig W. einen dünnen Brei, der nach zehn Min. unter Ausscheidung von $CaSO_4.2H_2O$ gesteht. POPP (*Ann. Suppl.* **8**, 1; *J. B.* **1870**, 312). — Die Existenz einer Doppelverb. zwischen $(NH_4)_2SO_4$ und $CaSO_4$ ergibt sich aus den Löslichkeitskurven von $CaSO_4$ in $(NH_4)_2SO_4$-Lsg.; vgl. oben. Die Zusammensetzung folgt daraus, daß sich die Zus. der Lsg. nur dann nicht

ändert, wenn die Komponenten im Verhältnis obiger Formel zugesetzt werden. Vgl. auch bei $CaSO_4$, S. 242. BELL u. TABER (*J. Phys. Chem.* **10**, 119; *C.-B.* **1906**, I, 1689). BELL u. TABER glaubten, der Verb. einen Gehalt von 2 Mol. H_2O zuerteilen zu müssen; ein solches Hydrat kann jedoch, wie D'ANS (*Ber.* **39**, 1906, 3326) zeigte, erst weit unter 25° beständig sein. Aus dem Vergleich der Best. der Grenzlösungen Gips-Syngenit für 25° von D'ANS und für 50° von BELL u. TABER schließt D'ANS auf einen Umwandlungspunkt für Ammoniumsyngenit unterhalb 0°. — Dem gegenüber halten BELL u. TABER (*J. Phys. Chem.* **11**, 492; *C.-B.* **1907**, II, 1892) ihre Angabe, daß die Verb. mit 2 Mol. H_2O kristallisiere, gestützt auf Analysen von Bodenkörpern, welche auf indirektem Wege vorgenommen wurden, weiter aufrecht. — 1. Durch mehrtägiges Stehenlassen von $CaSO_4$ mit einer konz. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ wird ersteres in lange, dünne, vierseitige, durch W. leicht zersetzliche Nadeln verwandelt. DITTE (*Compt. rend.* **84**, (1877) 88). D'ANS. — 2. 285 g $(NH_4)_2SO_4$ werden zu 800 ccm gelöst, mit $CaSO_4.2H_2O$ gesättigt, auf 500 bis 600 ccm eingedampft und bei 40° bis 50° filtriert; die Konzentrationsverhältnisse müssen genau innegehalten werden; aus der Mutterlauge kann man durch Zufügen neuer Mengen $CaSO_4$-Lsg. und Eindampfen eine abermalige Ausbeute erhalten. FASSBENDER (*Ber.* **9**, (1876) 1359).

		FASSBENDER.			DITTE.
NH_4	12.58	12.75	$(NH_4)_2O$	18.18	18.03
Ca	13.99	12.75	CaO	19.58	20.41
SO_4	67.13	67.94	SO_3	55.94	55.32
H_2O	6.30	6.10 (Diff.)	H_2O	6.30	6.23
$(NH_4)_2SO_4.CaSO_4.H_2O$	100.00	100.00	$(NH_4)_2SO_4.CaSO_4.H_2O$	100.00	99.99

b) $(NH_4)_2SO_4,2CaSO_4$. — Man kocht eine 40 %ige Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ mit $CaSO_4.2H_2O$ bis zum Verschwinden des Anhydrites, saugt ab und wäscht schnell mit W., darauf mit A. von 50 %, schließlich mit A.-Ae. aus. Man erwärme nicht zu lange, da die Verb. vielleicht labil ist; sie spaltete sich nämlich bei einem acht Tage lang dauernden Versuch in $(NH_4)_2SO_4$, $CaSO_4.H_2O$ und $(NH_4)_2SO_4.5CaSO_4,H_2O$. Bildet in seiner abgekühlten Mutterlauge $(NH_4)_2SO_4.CaSO_4.H_2O$; wird durch W. zersetzt. D'ANS (*Ber.* **40**, (1907) 192).

	Berechnet.	D'ANS. Gefunden.		
$(NH_4)_2SO_4$ (Glühverlust)	32.68	32.79	31.9	32.37
SO_4	71.24		69.9	

c) $(NH_4)_2SO_4.5CaSO_4.H_2O$. — Entsteht und wird ausgewaschen wie das vorige, unter Benutzung einer 30 %igen Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$. Stark lichtbrechende Prismen. Zersetzt sich mit Wasser. D'ANS (*Ber.* **40**, (1907) 192).

	Berechnet.	D'ANS. Gefunden.	
$(NH_4)_2SO_4 + H_2O$ (Glühverlust)	18.08	17.61	17.97
SO_4	69.36	69.02	

Calcium und Selen.

A. *Calciummonoselenid.* CaSe. — Darst. und Eigenschaften wie die des BaSe, vgl. S. 55. FABRE (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1469). — 1. Eine Lsg. von K_2Se gibt in einer solchen von $CaCl_2$ einen fleischroten Nd. — 2. Erhitzt man Se mit CaO bis zum Glühen, so hinterbleibt ein hellbraunes, nach dem Glühen fleischrotes Gemenge von CaSe und $CaSeO_3$, geruch- und geschmacklos, unl. in Wasser. — 3. Aus der wss. Lsg. von C) scheidet sich beim Aufbewahren in einem lose verschlossenen Gefäß CaSe in dunkelbraunen, undurchsichtigen, geraden, vierseitigen Säulen aus. BERZELIUS (*Schw.* **23**, (1818) 443). — Lösungswärme bei 15° in verd. HCl: 17.4 Kal. Bildungswärme Ca + Se

(fest) = CaSe (wasserfrei) + 39.0 Kal. Bildungswärme aus CaO und H_2Se (gasf.): 4.88 Kal. FABRE.

		FABRE.
Ca	33.67	33.01
Se	66.33	65.92
CaSe	100.00	98.93

B. *Calciumpolyselenid.* — Entsteht neben $CaSeO_3$, wenn man CaO mit Se nicht bis zum Glühen erhitzt. — Braunschwarze, zusammengesinterte M., zerrieben rotbraunes Pulver, geruch- und geschmacklos, unl. in Wasser. Verwandelt sich beim Glühen unter Verlust von Se in CaSe und zerfällt mit Säuren ohne Entw. von H_2Se, welcher sich mit der gleichzeitig entstehenden H_2SeO_3 zersetzt, in rote Flocken von Se und CaO, welches in Lsg. geht. BERZELIUS.

C. *Calciumhydroselenid.* — Sättigt man eine wss. Lsg. von $Ca(OH)_2$ bei Luftabschluß mit H_2Se, (der Luftgehalt der $Ca(OH)_2$-Lsg. bewirkt hierbei Trübung und B. eines roten Nd.), so erhält man eine wasserhelle Fl.; diese ist jedoch an der Luft unbeständig, färbt sich rot, überzieht sich mit einer Haut und scheidet Kristalle von CaSe ab, worauf sie wieder farblos wird. Etwas $Ca(OH)_2$ bleibt auch nach der Zers. in Lsg. BERZELIUS (*Schw.* **23**, (1818) 465).

D. *Calciumselenit.* a) *Normales.* $3CaSeO_3.4H_2O$. — 1. Bildet sich allmählich als Nd. beim Auflösen von $CaCO_3$ in einer wss. Lsg. von H_2SeO_3. Zartes Kristallpulver, welches bei Rotglut schmilzt, dabei das Glas angreift und auffallend blasig macht. Wl. in Wasser. BERZELIUS. — 2. Man fällt eine Lsg. von $CaCl_2$ mit einer solchen von Na_2SeO_3. Weißer Nd., aus mikroskopischen, sternförmig vereinigten, seidenglänzenden Prismen bestehend. Verwittert über konz. H_2SO_4 unter Verlust von einem Mol. H_2O. (Gef. 3.62 H_2O; ber. 3.14.) NILSON (*Research. on the salts of selenious acid. Upsala* 1875, 35).

	Berechnet von KRAUT.		NILSON.
3CaO	168	29.32	28.72
$3SeO_2$	333	58.12	56.00
$4H_2O$	72	12.56	
$3CaSeO_3.4H_2O$	573	100.00	

b) *Saures.* — Durch Auflösen von a) in einer wss. Lsg. von H_2SeO_3 erhält man kleine, luftbeständige Säulen, die in der Hitze oder bei Ggw. von NH_3 die Hälfte des SeO_2 verlieren. BERZELIUS (*Schw.* **23**, (1818) 454).

α) $CaH_2(SeO_3)_2.H_2O$. — Die Lsg. von einem Mol. CaO in zwei Mol. H_2SeO_3 setzt beim Stehen über konz. H_2SO_4 schöne, monokline Säulen mit Pyramiden und Domen ab. Luftbeständig; ziemlich l. in Wasser. NILSON.

	Berechnet von KRAUT.		NILSON.
CaO	56	17.83	17.43
$2SeO_2$	222	70.70	70.33
$2H_2O$	36	11.47	
$CaH_2(SeO_3)_2.H_2O$	314	100.00	

β) $2CaO.H_2O.4SeO_2$. — Verdunstet man die Lsg. von α) nach Zusatz der gleichen Menge H_2SeO_3 bei 60°, so erscheinen große, unregelmäßig sechsseitige Tafeln, luftbeständig, ll. in Wasser. NILSON.

	Berechnet von KRAUT.		NILSON.
2CaO	112	19.51	19.38
$4SeO_2$	444	77.35	77.14
H_2O	18	3.14	
$2CaO.H_2O.4SeO_2$	574	100.00	

E. *Calciumselenat.* $CaSeO_4$. a) *Wasserfrei.* — Durch Schmelzen von $CaCl_2$ mit Na_2SeO_4, vgl. Darst. von $BaSeO_4$, S. 56. MICHEL (*Compt. rend.* **106**, (1888) 876; *Bull. soc. chim.* [2] **49**, (1888) 30).

b) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Man fällt eine Lsg. von K_2SeO_4 mit $Ca(NO_3)_2$, löst den entstandenen, kristallinischen Nd. in k. W. auf und bringt ihn durch Erhitzen dieser Lsg. zur Abscheidung. — Durchsichtige Nadeln des monoklinen Systems, isomorph mit Gips. MITSCHERLICH (*Pogg.* **11**, (1827) 331). v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* **39**, [2] 229; *J. prakt. Chem.* **80**, 214; *J. B.* **1860**, 85). — D. 2.676. TOPSÖE. Erhärtet nach dem Entwässern mit W. wie Gips. Verliert bei 100° nur 0.5 % H_2O. — In h. W. weniger löslich als in kaltem. v. HAUER.

			v. HAUER.
CaO	56	25.45	25.64
SeO_3	128	58.18	57.55
$2H_2O$	36	16.36	16.81
$CaSeO_4.2H_2O$	220	99.99	100.00

Calcium und Fluor.

A. *Calciumfluorid.* a) *Normales.* $CaFl_2$. — Findet sich in der Natur als Flußspat, sowie im Tierkörper, in den Korallen und Schalen von Seetieren, ferner in Mineralwässern. Vgl. S. 189. — α) *Darstellung.* — Wss. Lsgg. von Metallfluoriden geben mit solchen von Ca-Verbb. $CaFl_2$ in Form einer durchscheinenden, rötlich opalisierenden Gallerte; in dieser Form schwer filtrierbar, die Poren des Filters verstopfend, nicht auswaschbar; fällt auf Zusatz von NH_3 etwas mehr zusammen. Behandelt man frisch gefälltes $CaCO_3$ mit wss. HFl, so erhält man $CaFl_2$ als körniges Pulver, durch Zusatz von HFl zur konz. Lsg. von Ca-Salzen in lockeren Flocken. Stark verd. oder stark saure Lsgg. von Ca-Salzen werden erst nach Zusatz von NH_3 gefällt. BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 20). Die Fällung ist nicht vollständig, da sich das entstehende $CaFl_2$ in den anwesenden NH_4-Salzen teilweise löst; daher neutralisiert man besser mit Na_2CO_3, glüht das Gemenge von $CaFl_2$ und $CaCO_3$, verdampft mit Essigsäure zur Trockne und wäscht aus. H. ROSE (*Pogg.* **79**, 112; *J. B.* **1849**, 575). — Trennt man die Lsgg. des $CaCl_2$ und NH_4Fl durch eine poröse Membran, so bilden sich an der dem $CaCl_2$ zugekehrten Wand Krusten von $CaFl_2$, deren einzelne Kristalle abgerundete Kanten zeigen und selten vollständig ausgebildete Würfel sind; zuweilen entstehen hierbei auch Blättchen. BECQUEREL (*Compt. rend.* **79**, (1874) 82). In Form eines kristallinischen, sandigen Pulvers erhält man $CaFl_2$, wenn man eine 10 %ige Lsg. von $CaCl_2$ in eine 0.5 %ige sd. Lsg. von KFl einträgt; kocht man noch eine halbe Stunde, so sind die Kristalle, obwohl sehr klein, sehr deutlich und durchsichtig. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, 152; *J. B.* **1891**, 486). — Erhitzt man gefälltes, gallertartiges $CaFl_2$ 60 Stunden lang mit einer wss. Lsg. von $NaHCO_3$ und einer zur Neutralisation nicht ausreichenden Menge HCl auf 250°, SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, 129; *J. B.* **1851**, 338), oder zehn Stunden lang mit verd. HCl auf 240°, SCHEERER u. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **7**, (1873) 63), so verwandelt es sich in mikroskopische Oktaeder und Würfeloktaeder. Kristallisiertes $CaFl_2$ erhält man ferner durch zehnstündiges Erhitzen von $CaSiFl_6$ mit wss. $CaCl_2$ nach: $CaSiFl_6 + 2CaCl_2 + 2H_2O = 3CaFl_2 + SiO_2 + 4HCl$; durch Schmelzen von Flußspat oder amorphem $CaFl_2$ mit KCl oder NaCl oder mit einem Gemenge von KCl und NaCl, SCHEERER u. DRECHSEL; auch durch Zusammenschmelzen von NaFl mit $CaCl_2$ und NaCl. RÖDER (*Krystallis. Fluorverbb.*, *Göttingen* **1863**, 15). Nach DEFACQZ (*Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 348) erhitzt man eine Mischung von 1 Mol. $MnFl_2$ mit 4 bis 5 Mol. eines Calciumhalogenides in einem Rosetiegel aus Pt unter Durchleiten von CO_2 zwei Stunden lang auf 800° oder höher. Das er-

kaltete Reaktionsprodukt wird mit k. W. ausgezogen, wobei ein hellbrauner Nd., herrührend von Oxydationsprodukten des Mn, abzuschlämmen ist. Der Rückstand wird mit h. W., darauf mit 2- bis 5 %iger HCl oder Essigsäure behandelt, wobei nur kristallisiertes $CaFl_2$ zurückbleibt. — SiO_2 und P_2O_5, welches nach BERZELIUS auch in farblosem oder doch durchsichtigem Flußspat vorkommt, entfernt man daraus, indem man das Pulver mit konz. k. H_2SO_4 durchfeuchtet, nach einigen Tagen mit viel W. auswäscht, trocknet und glüht. DEVILLE u. CARON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 67, 340; *J. B.* 1863, 190).

Eine kolloidale Lsg. von $CaFl_2$ erhält man, wenn man Alkalifluoridlsgg. in großer Verdünnung mit etwa dem doppelten der theoretisch zur Fällung notwendigen Menge an $CaCl_2$ oder $Ca(NO_3)_2$ versetzt. Durch Dialyse der erhaltenen Fl. lassen sich die Elektrolyte völlig entfernen und man kann durch Verdunsten der Lsg. über H_2SO_4 im Vakuum Lsgg. von 2 % erhalten; solche sind jedoch nicht lange haltbar, während sich verdünntere Lsgg. monatelang aufbewahren lassen. Dieselben opalisieren leicht. Sie werden in verd. Zustande durch einen Ueberschuß von Ca-Salzen haltbarer gemacht, während solche in konz. Lsg. umgekehrt wirken. Es wurde die Fällbarkeit durch eine große Reihe von Substanzen untersucht. PATERNÒ u. MAZZUCCHELLI (*Att. dei Linc.* [5] 12, II (1903) 420; *C.-B.* 1904, I, 429). Mittels thermischer Untersuchungen läßt sich zeigen, daß die Ausfällung des $CaFl_2$ beim Versetzen der Lsg. von Ca-Salzen mit KFl langsam verläuft; die Entwicklung der maximalen Fällungswärme braucht nämlich eine gewisse Zeit. Die elektrische Leitfähigkeit von Lsgg. der gleichen Konzentration ist, unabhängig von der Art ihrer Herstellung, stets die gleiche. PATERNÒ u. MAZZUCCHELLI (*Att. dei Linc.* [5] 12, II, (1903) 520; *C.-B.* 1904, I, 496).

β) Physikalische Eigenschaften. — $^1/_2$CaO (1 Aeq. in 25 l) + HFl (1 Aeq. in 2 l) = $CaFl_2$ (fest, bei 11°) + 18.60 Kal.; $^1/_2Ca(OH)_2$ + HFl (Gas) = $^1/_2CaFl_2$ (fest) + H_2O (fest) + 33.30 Kal. GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 38; *Compt. rend.* 97, (1883) 1483; *J. B.* 1883, 166). ($Ca(OH)_2$aq., 2HFlaq.) 36.31 Kal. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 4, 384; *J. B.* 1889, 238). — Der Flußspat kristallisiert in Oktaedern und Würfeln des regulären Systems. Nach DEFACQZ dargestellt (vgl. *a*) bildet er Oktaeder, wenn die Schmelze unterhalb 1000° vorgenommen wurde, dagegen Würfel, wenn oberhalb 1200° geschmolzen wurde. POULENC (*Compt. rend.* 116, 987; *J. B.* 1893, 460) erhielt das $CaFl_2$ durch Zusammenschmelzen des amorphen mit KCl in Oktaedern, beim Schmelzen mit einem Gemisch von KCl und $KHFl_2$ aber in Würfeln. — Härte 4. — D. 3.183 im Mittel zahlreicher Versuche. KENNGOTT. D. des gefällten und geglühten: 3.150. SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg* 1873; *J. B.* 1879, 31). $D.^{20}$ 3.16. RUFF u. PLATO (*Ber.* 35, (1902) 3616). — Verknistert beim Erhitzen. SAUSSURE; schmilzt im Porzellanofen, MAGNUS (*Pogg.* 20, (1830) 482). Schmp. 902°. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 880; *J. B.* 1891, 83). 1330°. RUFF u. PLATO (*Ber.* 36, (1903) 2357). Die Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer Kristallmasse von unveränderter D. und mit den Blätterdurchgängen des Oktaeders. MAGNUS. — Natürlicher Flußspat phosphoresziert durch Insolation und durch Erhitzen; oberhalb einer gewissen Temp. geht jedoch die Leuchtkraft verloren; dieselbe wird durch Kathodenstrahlen wieder hergestellt, ebenso durch Radiumstrahlen. BECQUEREL (*Compt. rend.* 144, 671; *C.-B.* 1907, I, 1479). $CaFl_2$ phosphoresziert in Röntgen- und Becquerelstrahlen. BARY (*Compt. rend.* 130, 776; *C.-B.* 1900, I, 894). Ueber die Kathodolumineszenz des $CaFl_2$, welche hauptsächlich durch Ggw. von Mn angeregt wird: WIEDEMANN u. SCHMIDT (*Wied. Ann.* 54, 604; *Z. physik. Chem.* 18, 529; *J. B.* 1895, 275). Das Spektrum der Fluoreszenz des Flußspates ist kontinuierlich, das seiner Phosphoreszenz zeigt

zehn, das seines Aufleuchtens neun verschiedene Linien. HAGENBACH (*Ber.* **10**, (1877) 2232 Ref. aus den *Verh. der Naturforscherers.*). Das Spektrum der durch Röntgen- oder Kathodenstrahlen hervorgerufenen Fluoreszenz reicht weiter in Ultraviolett hinein, als das der meisten anderen Substanzen. SCHUHKNECHT (*Ann. Phys.* [4] **17**, 717; *C.-B.* **1905**, II, 877). Ueber das ultraviolette Phosphoreszenzspektrum des Flußspates: URBAIN u. SCAL (*Compt. rend.* **144**, 30; *C.-B.* **1907**, I, 687).

Farbloses $CaFl_2$ läßt sich künstlich anfärben durch Einw. von Radiumstrahlen. GIESEL (*Ber. Dtsch. Physik. Ges.* **1900**, 2. Sitzg. 5. Jan.), sowie durch Einw. von Kathodenstrahlen (blau), KREUTZ (*Wied. Ann. Beibl.* **19**, (1895) 636; **21**, (1897) 54); vgl. auch GIESEL (*Ber.* **30**, (1897) 156). Erhitzt man Bruchstücke von farblosem Flußspat mit Stücken von metallischem Ca im Verbrennungsrohr nach dem Evakuieren bis zum Weichwerden des Glases, so bleiben sie vollkommen durchsichtig, erscheinen aber im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden schön indigblau; sie enthalten dann ca. 2 % Ca mehr, als der Formel $CaFl_2$ entspricht, werden durch HCl nicht oder nur sehr schwierig entfärbt, verlieren aber die Färbung beim Erhitzen in einem Strome von H oder O auf 720°. Im verschlossenen Glase dem Licht ausgesetzt war nach drei Jahren noch keine Aenderung der Farbe zu bemerken, auch an feuchter Luft veränderten sich die Kristalle nicht. Während sich aber natürlicher blauer Flußspat beim Erhitzen rosa, dann gelb färbt und schließlich farblos wird, tritt diese Farbenänderung bei dem künstlichen nicht ein: dieser wird nämlich beim Erhitzen braun, dann violett, cochenillefarben, nimmt aber die ursprüngliche blaue Farbe beim Erkalten wieder an. Andererseits ist das Verhalten des nach verschiedenen Methoden künstlich gefärbten $CaFl_2$ ein sehr ähnliches. Die Frage, ob in dem künstlich gefärbten $CaFl_2$ eine feste Lsg. von Ca in $CaFl_2$ oder ein Subchlorid vorliegt, ist noch offen. WÖHLER u. KASARNOWSKI (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 353). Vgl. auch Bd. II, 1, S. 353, 354.

γ) *Chemisches Verhalten.* — Beim Behandeln vor dem Lötrohr schmilzt $CaFl_2$ anfangs leicht, entwickelt später HFl und verwandelt sich in voluminöses CaO. SMITHSON (*Ann. Phil.* **23**, 101). Bei Rotglut im Wasserdampfe erleidet $CaFl_2$ schnell die gleiche Zers. — H ist auch bei der Temp. des Schmiedefeuers wirkungslos. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **47**, (1856) 17). — O greift beim Glühen nicht an. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 407; *J. B.* **1880**, 231): FRÉMY hatte beobachtet, daß sich beim Glühen in O schmelzbares Oxyfluorid und ein das Glas angreifendes Gas bildet, wobei auch das Platingefäß, in welchem der Versuch unternommen wird, angegriffen wird; diese Beobachtung beruht nach SCHULZE nur darauf, daß durch Platingefäße eine Diffusion der Verbrennungsgase stattfindet, welche ihrerseits auf $CaCl_2$ einwirken. — Sd. wss. Lsgg. von KOH oder NaOH sind ohne Einwirkung. BERZELIUS. — Durch den Dampf von H_2SO_4, nicht aber durch den von SO_3, wird $CaFl_2$ sehr leicht zersetzt. Kalte konz. H_2SO_4 bildet mit kieselsäurefreiem Flußspat eine durchsichtige, fadenziehende Fl., aus welcher durch Zusatz von W. $CaFl_2$ gefällt wird; diese Fl. wird erst bei 40° zersetzt, wobei die Durchsichtigkeit verloren geht. BERZELIUS. Künstliche Kristalle werden durch H_2SO_4 nur schwierig zersetzt. RÖDER. Aehnlich wie konz. H_2SO_4 verhalten sich konz. HCl und HNO_3, nur sind die erhaltenen Lsgg. weniger zähe. Sd. HNO_3 zersetzt teilweise. Sd. verd. HCl löst ein wenig; beim Neutralisieren mit Alkali fällt wieder $CaFl_2$ aus, welches auch beim Abdampfen zurückbleibt. Ist der Flußspat SiO_2-haltig, so findet infolge der B. von H_2SiFl_6 reichlichere Lsg. statt. — Wss. HFl löst sehr wenig; nur kieselsäurehaltiger Flußspat erhitzt sich bei der Einw. der HFl. BERZELIUS. — Beim Glühen mit Ca bildet sich kein Subfluorid. Vgl. Subchlorid, S. 252. GUNTZ u. BASSET.

Schmelzen. — Beim Schmelzen mit $CaCl_2$, $CaBr_2$ oder CaJ_2 bilden sich Doppelverbb. des $CaFl_2$ mit diesen Halogeniden. Vgl. die einzelnen Verbb. In einer Schmelze von $MnCl_2$ löst sich $CaFl_2$ unter B. von $CaFl_2,CaCl_2$.

DEFACQZ. — *Schmelzen mit Alkalihydroxyd und -karbonat:* Durch Schmelzen mit NaOH oder KOH wird $CaFl_2$ nicht zersetzt. Mit Alkalikarbonaten schmilzt $CaFl_2$ zu einer klaren Fl., besonders leicht, wenn auf 1 Mol. K_2CO_3 1 oder 2 Mol. $CaFl_2$ angewandt werden: die erkaltete M. ist durchscheinend, steinig, kristallinisch blättrig, an der Luft zerfließlich. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **38**, (1828) 253); beim Auslaugen mit W. verliert sie K_2CO_3 und (wenig, H. ROSE) KFl, doch ist die Zers. stets eine unvollständige. BERTHIER, GMELIN. Erhitzt man die Schmelze auf Weißglut, so entweicht unter Kochen CO_2 und der Rest erhärtet. BERTHIER. Durch Schmelzen mit größeren Mengen Na_2CO_3 auf Kohle wird ein schwer schmelzbares Email gebildet, während die Hauptmenge des Na_2CO_3 in die Kohle einzieht. PLATTNER. Schmelzen mit Alkalikarbonat unter Zusatz von SiO_2 bewirkt völlige Zersetzung. H. ROSE. — *Schmelzen mit CaS und $CaSO_4$:* Gleiche Mol. $CaFl_2$ und CaS schmelzen im Kohletiegel gut und liefern eine weiße, wenig durchscheinende, blasige M. von kristallinisch-körnigem Bruch. BERTHIER. — Schmelzen von 1 Mol. $CaSO_4$ und 2 Mol. $CaFl_2$ schmelzen völlig zu einer dichten M. von wenig kristallinischem Bruch. Solche gleicher Mol. schmelzen noch leichter; die Schmelze ist weiß, durchscheinend und besteht aus großen, sich durchkreuzenden Blättern mit Hohlräumen, die mit Kristallen besetzt sind. Solche aus 2 Mol. $CaSO_4$ und 1 Mol. $CaFl_2$ schmelzen völlig, doch weniger leicht als Gemische gleicher Mol. Die erstarrte Schmelze bildet eine weiße, wenig durchscheinende dichte M. von glänzendem, körnig blättrigem Bruch. Ein Gemisch von 4 Mol. $CaSO_4$ und 1 Mol. $CaFl_2$ schließlich schmilzt sehr unvollkommen. BERTHIER. Vor dem Lötrohr liefern 7 T. $CaSO_4$ und 4 T. $CaFl_2$ eine im geschmolzenen Zustande durchsichtige, nach dem Erkalten schmelzweiße M., die bei längerem Glühen unter Aufbrausen und B. von Auswüchsen SO_3 und damit ihre Schmelzbarkeit verliert. BERZELIUS. — *Schmelzen mit Sr- und Ba-Verbindungen:* Mit $SrSO_4$ schmilzt $CaFl_2$ vor dem Lötrohr auf Kohle zu einem klaren Glase, das beim Erkalten schmelzweiß wird. BERZELIUS. — Gleiche Mol. BaS und $CaFl_2$ bilden bei Weißglut eine weiche, teigige M., die nach dem Erkalten braun, undurchsichtig, dicht und von körnigem Bruch ist. Die gleiche M. erhält man auch durch Erhitzen von $BaSO_4$ und $CaFl_2$ im Kohletiegel. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **43**, (1830) 296). — Ueber Schmelzen von $CaFl_2$ mit $BaSO_4$ vgl. Kap. Calcium und Baryum. — 1 Mol. $BaCl_2$ schmilzt mit 1 oder 2 Mol. $CaFl_2$ unter Entw. saurer Dämpfe zu einem undurchsichtigen Schmelz von splitterigem Bruch. W. entzieht demselben $BaCl_2$ und hinterläßt $CaFl_2$, A. entzieht jedoch große Mengen von $CaCl_2$. BERTHIER. — *Schmelzen mit Na_2SO_4, NaCl und $Na_2B_4O_7$:* Gleiche Mol. $CaFl_2$ und Na_2SO_4 schmelzen bei Weißglut zu einer dünnflüssigen M., welche beim Erkalten dicht, durchscheinend, kristallinisch-körnig erstarrt. Bei Anwendung von 2 Mol. $CaFl_2$ schmilzt das Gemenge etwas weniger gut und gibt eine härtere Masse. BERTHIER. — 2 Mol. NaCl und 1 Mol. $CaFl_2$ werden bei beginnender Weißglut dünnflüssig; die Schmelze gibt saure Dämpfe (von NaFl, KARSTEN) ab und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden, dichten M. von kristallinisch-blättrigem Bruch. BERTHIER. — 100.8 T. $Na_2B_4O_7$ schmelzen bei Weißglut mit 116.1 T. $CaFl_2$ zu einer nicht ganz dünnen Fl., die beim Erkalten eine dichte M. von schuppigem Bruch bildet. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **43**, (1830) 296). — Ueber Schmelzen mit Phosphat vgl. Apatit.

δ) *Wässrige Lösung.* — 1 Liter W. löst bei 18° 16 mg $CaFl_2$. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **50**, 355; *C.-B.* **1905**, I, 200). Die Angabe von WILSON (*Chem. Gaz.* **1850**, 366; *J. B.* **1850**, 278), daß 1 l W. von 15.6° 0.37 g $CaFl_2$ löse, ist zweifellos weniger genau. — Leitfähigkeit $\lambda\ 10^6$ der gesättigten Lsg. bei 18° für den ccm-Würfel in reciproken Ohm: 37. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44**, 197; *C.-B.* **1903**, II, 175). — CO_2 enthaltendes W. löst merkliche Mengen von $CaFl_2$. NICKLÈS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **53**, (1858) 433). Ueber Löslichkeit in Säuren vgl. bei γ). — Wässrige Lsgg. von Ammoniumsalzen wirken gleichfalls lösend. H. ROSE. Beim Kochen mit wss. Ammoniumkarbonat ist die Zers. nur sehr gering; Trübung des Glases deutet jedoch auf B. von NH_4Fl. REINSCH (*N. Jahrb. Pharm.* **34**, 11; *J. B.* **1870**, 311).

Weiteres über $CaFl_2$ vgl. Bd. 1, 2, S. 4.

	Berechnet von DEFACQZ.	DAVY.	BERZELIUS.	RÖDER. Künstlich.	FRÉMY. Künstlich.	DEFACQZ. Kristall.
Ca	51.28	53.31	51.92	50.95	51.00	50.90
2Fl	48.72	46.69	48.08	49.05	49.00	48.72
$CaFl_2$	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.62

b) *Saures.* $CaFl_2.2HFl.6H_2O$. — Man löst $Ca(OH)_2$ in einem großen Ueberschuß von HFl und verdunstet langsam bei niedriger Temp. Kleine, undeutlich ausgebildete Kristalle, welche sich in sd. W. in HFl und $CaFl_2$ zerlegen. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **47.** 35; *J. B.* **1856**, 304).

			FRÉMY.
$CaFl_2$	78	34.5	35.1
2HFl	40	17.7	64.9
$6H_2O$	108	47.8	
$CaFl_2.2HFl.6H_2O$	226	100.0	100.0

Calcium und Chlor.

Uebersicht: A. Calciumsubchlorid. CaCl (?). S. 252. — B. Calciumchlorid. a) Basisches. $3CaO.CaCl_2.15H_2O$, S. 252. — b) Normales. $CaCl_2$ (Uebersicht daselbst) S. 253. — C. Calciumhypochlorit. $Ca(OCl)_2$, S. 265. — D. Chlorkalk (Uebersicht daselbst), S. 265. — E. Calciumchlorat. $Ca(ClO_3)_2.2H_2O$, S. 273. — F. Calciumperchlorat. S. 275. — G. Calciumchlorid-Ammoniak, S. 275. — H. Calciumchlorid-Hydroxylamin, S. 275. — J. Calciumchlorid-Hydroxylaminchlorhydrat, S. 276. — K. $2CaSO_4.HCl.3H_2O$, S. 277. — L. Calciumfluorid-Calciumchlorid. $CaFl_2.CaCl_2$. S. 277.

A. *Calciumsubchlorid.* CaCl (?). — Bei der Darst. des metallischen Ca nach BORCHERS u. STOCKEM (S. 191) umgibt sich dies mit einem kristallinischen, roten, pleochroitischen Körper von schiefer Auslöschung, welcher vielleicht die Zus. CaCl besitzt. BORCHERS u. STOCKEM (*Z. Elektrochem.* **8.** 759; *C.-B.* **1902.** II. 1090). — Durch Zusammenschmelzen von Ca mit $CaCl_2$ in einer trockenen, indifferenten Atmosphäre läßt sich kein Subchlorid erhalten; gegenteilige Beobachtungen sind auf einen Gehalt an CaH_2 zurückzuführen, welcher sich beim Glühen in einer feuchten Atmosphäre bilden kann. GUNTZ u. BASSETT (*Bull. soc. chim.* [3] **35.** 404; *C.-B.* **1906.** II. 490).

B. *Calciumchlorid.* a) *Basisches.* $3CaO.CaCl_2.15H_2O$. — Ein solches ist nach POST (*Ber.* **13.** 55; *J. B.* **1880.** 1277) die Ursache der sog. „steifen Chargen" beim Weldonprozeß, vgl. Bd. III, 2, S. 261. Oxychloride entstehen beim Erhitzen von $CaCl_2$ im feuchten Chlorstrom auf Rotglut. Dieselben wurden jedoch nicht in reinem Zustande erhalten, da sie durch W. bereits zersetzt werden. GORGEU (*Compt. rend.* **99.** 256; *Ber.* **17.** (1884) Ref.) 407). — Geschmolzenes $CaCl_2$ löst CaO bei Rotglut. L. SMITH (*Ann.* **159.** (1871) 84). Hierbei bildet sich jedoch kein Oxychlorid. Das geschmolzene $CaCl_2$ löst bei 800° 5.4 %, bei 850° 5.6 %, bei 900° 7.3 % CaO, welche Löslichkeit durch Zusatz von $CaFl_2$ nicht wesentlich erhöht wird. Die Abkühlungskurven deuteten nicht auf die Existenz einer Verb., doch bildet ein Gemisch von ca. 1 Mol. CaO mit 7 Mol. $CaCl_2$ eine feste Lsg. ARNDT (*Ber.* **40.** (1907) 427). — Gasförmige HCl verwandelt $Ca(OH)_2$ in eine steinharte, äußerlich feuchte M., welche etwa 40 % $CaCl_2$ und 60 % $Ca(OH)_2$ enthält; hierbei bleibt also 1 Teil des $Ca(OH)_2$ nicht neutralisiert. GÖPNER (*Dingl.* **209.** (1873) 204). — Die B. des wasserhaltigen Oxychlorides wurde bereits von TROMMSDORFF, BUCHHOLZ und von BERTHOLLET (*Stat. chim.* 1. 350) beobachtet und untersucht. — Man kocht $CaCl_2$ mit $Ca(OH)_2$ und W. und filtriert heiß. H. ROSE (*Schw.* **29.** (1820) 155; *Pogg.* **93.** (1854) 612). — Zur Darst. erhitzt man 500 g kristallisiertes $CaCl_2$ mit 1500 ccm H_2O zum Kochen, fügt 40 g $Ca(OH)_2$ hinzu und filtriert. Das Oxychlorid scheidet sich nach einigen Stunden in langen Nadeln aus, die zwischen Papier unter möglichstem Ausschluß von CO_2 zu trocknen sind. — Oder man behandelt 100 g kristallisiertes $CaCl_2$, welches in 100 g H_2O gelöst ist, einige Zeit unterhalb Siedetemperatur mit 10 bis 15 g gepulvertem $Ca(OH)_2$, filtriert und läßt während einiger Stunden kristallisieren. ANDRÉ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3.** (1884) 68). Große Kristalle erhält man, wenn die Kristallisationstemperatur nicht unterhalb 15° bis 20° liegt; da die Kristalle leicht CO_2 anziehen, so muß das Kristallisationsgefäß gut geschlossen sein. Kristallisiert zwischen 0° und 40° stets mit dem gleichen Wassergehalt. ZAHORSKY (*Z. anorg. Chem.* **3.** (1893) 34).

Bildungswärmen: $CaCl_2 + 3CaO + 16H_2O$ (flüssig) $= CaCl_2.3CaO.16H_2O + 92.006$ Kal.; desgl. wenn $16H_2O$ (fest): 69.126 Kal. $CaCl_2 + 3CaO +$

$3H_2O$ (flüssig) = $CaCl_2,3CaO,3H_2O$ + 57.66 Kal.; desgl. wenn $3H_2O$ fest: 53.37 Kal. $CaCl_2,3CaO$ + $3H_2O$ (fest) = $CaCl_2,3CaO,3H_2O$ + 47.20 Kal. $CaCl_2,3CaO$ + $16H_2O$ (fest) = $CaCl_2,3CaO,16H_2O$ + 60.92 Kal. $CaCl_2,3CaO,3H_2O$ + $13H_2O$ (fest) = $CaCl_2,3CaO,16H_2O$ + 15.76 Kal. ANDRÉ (*Compt. rend.* **92**, 1452; *C.-B.* **1881**, 515; *J. B.* **1881**, 1117; *Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 68). — Lange, feine Nadeln. ROSE. Frisch dargestellt glänzend, durchsichtig und stark lichtbrechend; an der Luft infolge von Aufnahme von CO_2 trübe werdend. Verliert im Vakuum ca. 44% H_2O, entspr. 14 Mol. ZAHORSKY. — Zerfällt mit W. zu einer sehr voluminösen M., wobei $CaCl_2$ und etwas $Ca(OH)_2$ in Lsg. geht. Wird auch durch A. zersetzt. ROSE. Lsgg. von KCl, NaCl, NH_4Cl usw. zersetzen unter Abscheidung von $Ca(OH)_2$. Wasserfreies Glycerin löst sehr leicht schon in der Kälte; diese Lsg. trübt sich auch beim Kochen nicht. Sie kann in der Kälte mit dem gleichen Vol. W. versetzt werden, trübt sich aber dann beim Erwärmen. ZAHORSKY. — CO_2 bildet $CaCO_3$. H. ROSE. Verh. gegen Cl vgl. bei Chlorkalk.

	Berechnet von ZAHORSKY.	ROSE.	ZAHORSKY. Mittel.	ANDRÉ. Mittel.
4Ca	29.15	29.45	29.24	27.64
2Cl	12.92	12.52	13.13	12.82
3O	8.74			
$15H_2O$	49.19	49.06		
$3CaO,CaCl_2,15H_2O$	100.00			

Die richtige Formel wurde aufgestellt von GRIMSHAW (*Chem. N.* **30**, 280; *C.-B.* **1875**, 114). ROSE nahm 16 Mol., BEESLEY (*Pharm. J.* **9**, 566; *J. B.* **1850**, 299) 14 Mol. H_2O an. In der späteren Arbeit nimmt ROSE die Formel $2CaO,CaCl_2,16H_2O$ an, welche 24.34% Ca, 14.40% Cl und 54.76% H_2O erfordert, da er 25.15 bzw. 25.50% Ca, 13.90 bzw. 12.79% Cl und 52.58 bzw. 54.40% H_2O gefunden hatte.

b) *Normales.* $CaCl_2$. — Kommt natürlich vor in Mineralquellen, Solen und Ackererden.

Uebersicht: α) Bildung und Darstellung. S. 253. — β) Wasserfreies $CaCl_2$. S. 254. — γ) Thermochemisches. S. 255. — δ) Hydrate und Alkoholate des $CaCl_2$. 1. Existenz der verschiedenen Hydrate. S. 255. — 2. Dampfdruck, Wasseraufnahme und -abgabe. S. 257. — 3. Mit 1 Mol. H_2O. S. 258. — 4. Mit 2 Mol. H_2O. S. 258. — 5. Mit 4 Mol. H_2O. I. α-Tetrahydrat. S. 258. — II. β-Tetrahydrat. S. 259. — 6. Mit 6 Mol. H_2O. S. 259. — 7. Mit „Kristallalkohol", $CaCl_2,3R.OH$. S. 259. — ε) Löslichkeit und Lösung. 1. In Wasser. S. 260. — 2. In anderen Lösungsmitteln. S. 264. — ζ) Chemisches Verhalten bei Ggw. von Wasser. S. 265.

α) *Bildung und Darstellung.* — Erhitztes CaO absorbiert Cl unter Erglühen und Entwicklung von Sauerstoff. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherches* **2**, 143); R. WEBER (*Pogg.* **112**, 619; *J. B.* **1861**, 147). — CaO absorbiert gasförmige HCl schnell unter Wärmeentwicklung und B. von W., jedoch ohne Erglühen. Diese Rk. vollzieht sich auch bei Weißglut; arbeitet man mit einem Gemenge gleicher Vol. HCl und CO_2, so bildet sich in untergeordneter Menge auch $CaCO_3$. [illegible] (*J. prakt. Chem.* **17**, (1889) 464). — In wasserfreier fl. HCl verändert sich weder CaO noch $CaCO_3$. GORE (*Phil. Mag.* [4] **29**, (1865) 541). — Beim Berieseln von CaO mit wss. HCl beobachtet man im Dunkeln Leuchten. [illegible]. — $CaCl_2$ entsteht als Nebenprodukt bei zahlreichen chemischen Prozessen: so bei der Darst. von NH_3 oder Ammoniumkarbonat, bei Gewinnung von CO_2 aus Marmor u. a. m. Zur Beseitigung der meist vorhandenen Verbb. des Mg, Mn und Fe, sowie der Kieselsäure kocht man die Lsg. mit überschüssigem $Ca(OH)_2$, säuert das Filtrat mit HCl an und verdunstet. Zuweilen ist derart gereinigtes $CaCl_2$, auch wenn noch Chlorkalk zugesetzt wurde, nicht eisenfrei. KRAUT (6. Aufl. dieses Handb., Bd. II, 1, S. 295). — Für Spektralbeobachtungen löst man Marmor in HCl, fällt die Lsg. mit Ammoniumkarbonat in zwei Anteilen, von welchen man nur den letzten verwendet; oder man löst $Ca(NO_3)_2$ in absol. A., verdunstet, fällt die Lsg. des Rückstandes mit Ammoniumkarbonat und löst den Nd. in HCl. KIRCHHOFF u. BUNSEN (*Pogg.* **110**, 182; *J. B.* **1860**, 589). — Vgl. auch *Verarbeitung der Rohmaterialien*, S. 190.

β) *Wasserfreies* $CaCl_2$. 1. *Physikalische Eigenschaften.* — Bildet, durch Erhitzen der Hydrate dargestellt, eine weiße, undurchsichtige, poröse, nach dem Schmelzen durchscheinende, dichte M. von kristallinisch-körnigem Gefüge. Schmilzt man bei Rotglut im HCl-Strom, so erstarrt die Schmelze zu breiten, durchscheinenden Blättern. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 190; *J. B.* **1859**, 5). — D.[20] 2.26. RUFF u. PLATO (*Ber.* **35**, (1902) 3616); D.[27] 2.16. FAVRE u. VALSON; D.[0] 2.205, D. beim Schmp. 2.12. QUINCKE (*Pogg.* **138**, 141; *J. B.* **1869**, 35). D. 2.205, SCHIFF; 2.24 FILHOL; 2.242 BOULLAY. — Geschmack bitter, herbe. — Schmp. 710°, RAMSAY u. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] **41**, 360; *J. B.* **1896**, 329); 719°, MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 880; *J. B.* **1891**, 83); 723°, CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **29**, 489; *J. B.* **1876**, 31); 753°, CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **31**, 365; *J. B.* **1877**, 53); 755°, LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 300; *J. B.* **1887**, 205); 774°, ARNDT (*Z. Elektrochem.* **12**, 337; *C.-B.* **1906**, I, 1817); 780°, RUFF u. PLATO (*Ber.* **35**, (1902) 3616; *Ber.* **36**, (1903) 2357); 802.15°, MC CRAE (*Wied. Ann.* **55**, 95; *J. B.* **1895**, 169); 806.4°, V. MEYER, RIDDLE u. LAMB (*Ber.* **27**, (1894) 3129). — Leuchtet nach Bestrahlung; *Hombergischer Phosphor.* Fluoresziert in Röntgen- und Becquerelstrahlen, BARY (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). — Entgegen alten Angaben von DAVY und von BUNSEN leitet geschmolzenes $CaCl_2$ den elektrischen Strom gut. Vgl. Darstellung von metallischem Ca, S. 190. HAMPE (*Chem. Ztg.* **11**, (1887), Nr. 54 ff.; *Ber.* **21**, (1888) 161 (Ref.)). Ueber die elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem $CaCl_2$ bei verschiedenen Tempp.: ARNDT (*Z. Elektrochem.* **12**, 337; *C.-B.* **1906**, I, 1816). — Das Spektrum einer Bunsenflamme, in welche $CaCl_2$-Lsg. eingespritzt wurde, beweist völlige Dissoziation bei der Temp. dieser Flamme. GOUY (*Compt. rend.* **84**, 231; *Phil. Mag.* [5] **3**, 238; *Chem. N.* **35**, 107; *J. B.* **1877**, 182). — Ueber die Verflüchtigung beim Erhitzen vgl. unter 2).

2. *Chemisches Verhalten.* — Beim Glühen an der Luft wird ein geringer Teil in CaO verwandelt, so daß die Lsg. des geglühten $CaCl_2$ alkal. reagiert. KRAUS (*Pogg.* **43**, (1838) 138); LIEBIG. Bei Weißglut ist $CaCl_2$ in geringen Mengen auch unzersetzt flüchtig. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **83**, 485; *J. B.* **1861**, 843). Als Perle am Platindraht verflüchtigt es sich 2.717 mal so schnell als NaCl. BUNSEN. Beim Glühen in O verwandelt es sich unter Entwicklung von Cl in CaO. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 407; *J. B.* **1880**, 232). — Wasserdampf zersetzt bei Glühtemp. $CaCl_2$ schwieriger als $MgCl_2$, jedoch leichter als $BaCl_2$. KUNHEIM. Die Zers. erfolgt schnell, bis die Hälfte des $CaCl_2$ zerlegt ist, dann verlangsamt sie sich stark. PELOUZE (*Compt. rend.* **52**, 1267; *J. B.* **1861**, 898). Je länger man glüht, besonders unter wiederholtem Befeuchten mit W., desto vollständiger ist die Ueberführung in CaO; beim Schmelzen im Platintiegel greift das entstandene CaO das Pt unter B. einer braungrauen M. an. KRAUS. — Ueber Absorption von CO_2 durch das CaO-haltige $CaCl_2$: ERDMANN (*J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 424); HESS (*J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 406; *Berzel. J. B.* **19**, (1840) 333). — Leitet man CO_2 $1^1/_2$ Stunden lang in eine, in einem Platintiegel befindliche Schmelze von $CaCl_2$ bei Weißglut, wobei man umrührt, so erhält man eine dunkelbraune M., welche beim Auslaugen mit W. $CaCl_2$ und wenig CaO abgibt, während $CaCO_3$, Flocken von Pt und SiO_2 ungelöst bleiben. PETZHOLDT. Die Rk. $CaCl_2 + CO_2 + O = CaCO_3 + Cl_2 + 1.55$ Kal. läßt sich leicht verwirklichen. HABER u. TOLLOCZKO (*Z. anorg. Chem.* **41**, 407; *C.-B.* **1904**, II, 1365). — Br wirkt erst oberhalb 200° unter teilweiser B. von $CaBr_2$. POTILITZIN (*Ber.* **7**, (1874) 733; **8**, (1875) 766). Ein Aeq. Br verdrängt im geschmolzenen Rohr bei 400° 2.5 % Chlor. POTILITZIN (*Ber.* **12**, 2369; *J. B.* **1879**, 29); neun Aeq. verdrängen hierbei 8.28 % Chlor. POTILITZIN (*Ber.* **15**, 918; *J. B.* **1882**, 12). — Beim Erhitzen mit $CaClO_4$ wird Cl in Freiheit gesetzt, während sich CaO bildet. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 407; *J. B.* **1880**, 232). — Versetzt man geschmolzenes

KJ mit $CaCl_2$, so entwickeln sich bei Zutritt der Luft reichliche Mengen von J; diese Rk. unterbleibt in einer Atmosphäre von CO_2. MERZ u. WEITH (*Ber.* **13**, 718; *J. B.* **1880**, 226). — Glüht man ein Gemenge gleicher Mol. $CaCl_2$ und CaS bei Weißglut im Kohletiegel, so erhält man eine teigige, halbflüssige Masse. Dieselbe erscheint nach dem Erkalten schwarz, durchscheinend, von ausgesprochen kristallinischem Bruch und zerfließt schnell. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **43**, (1830) 303). — Ueber Reduktion des $CaCl_2$ vgl. Darst. von Ca, S. 190.

	Berechnet von DUMAS.		URE.	MARCET.	DUMAS.
Ca	40	36.06	36.7	36.51	36.05
2Cl	70.9	63.94	63.3	63.49	63.95
$CaCl_2$	110.9	100.00	100.0	100.00	100.00

Vgl. auch bei *Atomgewichtsbestimmung*, S. 196.

γ) *Thermochemisches.* — Bildungswärme: $(Ca.Cl_2)$: 170.23 Kal.; $(Ca,Cl_2, 6H_2O)$: 191.98 Kal.; $(CaCl_2,aq)$: 17.41 Kal.; (Ca,Cl_2,aq) : 187.64 Kal.; $(CaCl_2,6H_2O)$: 21.75 Kal.; $(Ca(OH)_2,aq,2HCl,aq)$: 27.90 Kal. Lösungswärme: $CaCl_2,6H_2O$ in 400 Mol. H_2O: —4.34 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117). — Lösungswärme des wasserfreien Salzes in Wasser: —18.723 Kal.; in Alkohol: 17.555 Kal.; des Hexahydrates in Wasser: 4.251 Kal; in Alkohol: —2.563 Kal. PICKERING (*J. Chem. Soc.* **53**, 865; *J. B.* **1888**, 322). Lösungswärme des Monohydrates in W. bei 21.5°: 11.75 Kal. SABATIER (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 88; *J. B.* **1889**, 337). „Integrale“ Lösungswärme des Hexahydrates: —7.55 Kal. DEVENTER u. VAN DE STADT (*Z. physik. Chem.* **9**, 43; *J. B.* **1892**, 190). Verschiedene thermochemische Daten über Hydratisierungs- und Lösungswärme von $CaCl_2$ und $CaCl_2,6H_2O$ sowie Schmelzwärme des letzteren: DITTE (*Compt. rend.* **85**, 1103; *J. B.* **1877**, 249). — Lösungswärme von $CaCl_2$ mit verschiedenem Wassergehalt bei 18° in 400 Mol. H_2O:

Wassergehalt:	0	1.67	1.98	2.75	3.49	3.76	6 Mol.
Lösungswärme:	17.410	10.800	10.036	6.927	3.752	2.970	—4.340 Kal.

THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, 1; *J. B.* **1878**, 89). — Ausführliche Angaben über Lösungs- und Mischungswärme von $CaCl_2$ und dessen Hydraten in W. bei ca. 18° und die aus diesen Angaben konstruierbaren Kurven vgl. PICKERING (*Ber.* **27**, (1894) 67); besondere Schlüsse werden aus dem großen experimentellen Material nicht gezogen. PICKERING (*Ber.* **27**, (1894) 1385) gibt folgende Zusammenstellung der Lösungswärme, bzw. Mischungswärme (D) in cal. von je 100 g verschieden konz. Lsg. von $CaCl_2$ in einer unendlichen Quantität Wasser bei 17.91°:

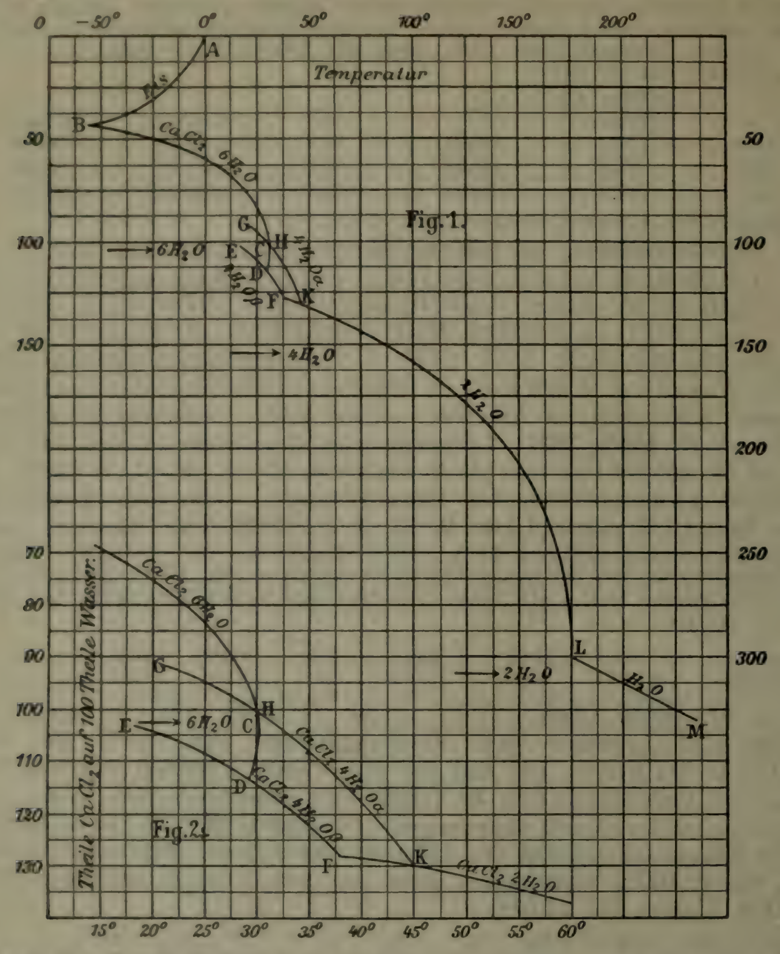
% $CaCl_2$:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
D:	4.65	10.95	18.1	26.1	35.1	41.0	50.5	60.0	70.0	80.5	91.5
% $CaCl_2$:	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
D:	103.0	114.0	125.0	136.0	148.0	159.0	175.0	194.5	215.5	238.0	261.5
% $CaCl_2$:	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
D:	287.5	341.0	341.0	371.5	398.5	434.5	474.0	517.5	563.5	614.5	671
% $CaCl_2$:	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
D:	731	799	875	959	1051	1151	1277	1412	1546	1680	1814
% $CaCl_2$:	45	46	47	48	49	50	51	52			
D.:	2000	2163	2349	2537	2726	2915	3123	3328			

Die von HAMMERL ermittelten Lösungswärmen vgl. S. 263.

δ) *Hydrate und Alkoholate des $CaCl_2$.* 1. *Existenz der verschiedenen Hydrate.* — Man kennt je ein Mono-, Di- und Hexahydrat sowie zwei verschiedene Tetrahydrate.

Die Existenz der verschiedenen Hydrate wurde von ROOZEBOOM (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 31; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **8**, (1889) 1) durch Er-

mittelung der Löslichkeitskurven festgelegt. ROOZEBOOM's Kurven vgl. Fig. 1. Dieselben sind ohne weiteres verständlich; einige genauere Angaben vgl. bei den einzelnen Hydraten.



Auch die Druckkurven der $CaCl_2$-Lsgg. wurden in eingehender Weise ermittelt, zwecks Festlegung der Umwandlungspunkte. Die gefundenen vierfachen Punkte und ihre Eigenschaften ergeben sich aus folgender Tabelle:

Vierfache Punkte:

Temp.	Druck	Zusammensetzung der Phasen			
− 55°	± 0 mm	Eis	$CaCl_2,6H_2O$	Lsg. von $CaCl_2$ in 14.5 H_2O	Dampf
+ 29.2°	5.67 „	$CaCl_2,6H_2O$	$CaCl_2,4H_2O\beta$	„ „ „ „ 5.41 „	„
29.8°	6.80 „	$CaCl_2,6H_2O$	$CaCl_2,4H_2O\alpha$	„ „ „ „ 6.10 „	„
38.4°	7.88 „	$CaCl_2,4H_2O$	$CaCl_2,2H_2O$	„ „ „ „ 4.83 „	„
45.3°	11.77 „	$CaCl_2,4H_2O$	$CaCl_2,2H_2O$	„ „ „ „ 4.73 „	„
175.5°	842.00 „	$CaCl_2,2H_2O$	$CaCl_2,H_2O$	„ „ „ „ 2.07 „	„
± 260°	mehrere Atmosph.	$CaCl_2,H_2O$	$CaCl_2$	„ „ „ „ ± 1.8 „	„

Die oben angegebene Löslichkeitskurve für das Hexahydrat wird durch dessen Schmp. nicht begrenzt; vielmehr kommen gesättigte Lsgg. vor, welche mehr $CaCl_2$ enthalten, als das Hydrat selbst. Vgl. Ast C-D. ROOZEBOOM. Der Uebergang der beiden Kurvenäste, welche die Temp. des im Gleichgewicht befindlichen Gemisches von $CaCl_2,6H_2O$ mit wasserhaltigerer Lsg. einerseits, mit wasserärmerer Lsg. andererseits ausdrücken, wird nicht durch einen Knick, sondern durch einen allmählichen Uebergang gebildet; er muß genau an der Stelle liegen, an welcher die Zus. der Schmelze gleich derjenigen von $CaCl_2,6H_2O$ ist. ROOZEBOOM. Nach LE CHATELIER schneiden sich dagegen beide Kurvenäste unter scharfem Winkel und an einer Stelle, welche nicht der Zus. $CaCl_2,6H_2O$ zu entsprechen braucht. Versuche von LIDBURY (*Z. physik. Chem.* **39**, 453; *C.-B.* **1902**, I, 514) bestätigen die Ansicht ROOZEBOOM's. Auch die Kristallisationsgeschwindigkeit von Schmelzen, welche auf 1 Mol. $CaCl_2$ mehr oder weniger als 6 Mol. H_2O enthalten, ändern sich in vollkommen stetiger Weise. LIDBURY. Zur Diskussion hierüber: LE CHATELIER (*Compt. rend.* **108**, (1889) 565, 801); ROOZEBOOM (*ebenda* 744); KÜSTER (*Verhandel. d. Ver. Naturf. u. Aerzte* **1901** (*Hamburg*)).

Die Dampfdruckkurve des Systems $CaCl_2$-H_2O bildet Knicke an den Bildungspunkten der verschiedenen Hydrate, die um so schärfer sind, je größer die Vol.-Aenderung beim Schmelzen des Hydrats ist. Ebenso verhalten sich die Erstarrungskurven im Temperatur-Konzentration-Diagramm. NACKEN (*C.-B. f. Min. u. Geol.* **1907**, 329; *C.-B.* **1907**, II, 280). — Daten über den Dampfdruck vgl. bei 2). — Ueber das Vorhandensein von Hydraten in verschieden konz. Lsgg., berechnet unter Zuhilfenahme der Gefrierpunktserniedrigung, Leitfähigkeit und Dichte: JONES u. BASSETT (*Am. Chem. J.* **33**, 534; *C.-B.* **1905**, II, 194). — Vgl. auch unten, *wässrige Lösung*.

2. *Dampfdruck, Wasseraufnahme und -abgabe.* — Vgl. auch oben, 1), sowie unter „*wässrige Lösung*". — $CaCl_2$ absorbiert begierig W., wenn auch weniger vollständig als H_2SO_4 oder P_2O_5. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **4**, 177; *J. B.* **1865**, 688); PETTENKOFER (*Ann. Suppl.* **2**, (1863) 23). Besitzt fast die gleiche Anziehungskraft für W. wie NaOH, jedoch geringere als P_2O_5, konz. H_2SO_4 oder KOH. MÜLLER-ERZBACH (*Verh. nat. Ver. Bremen* **1881**, 215; *J. B.* **1881**, 56). Festem, wasserhaltigem $CaCl_2$ kann durch festes, wasserhaltiges NaOH bei Zimmertemperatur W. entzogen werden. MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* **11**, 409; *J. B.* **1878**, 15). — An der Luft zerfließt es schnell. 100 T. $CaCl_2$ nehmen an gesättigt feuchter Luft bei 16 bis 20° in 56 Tagen 712 T. W. auf. MULDER, in 96 Tagen 124 T. W. auf, BRANDES (*Schw.* **51**, (1827) 433). Die Wasseraufnahme durch Hygroskopizität geht für jede Temp. bis zu einem bestimmten Maximum. HAKE (*Proc. Chem. Soc.* **13**, No. 182, S. 147; *J. B.* **1897**, 140). Ueber die Geschwindigkeit der Wasseranziehung, die Verteilung des W. zwischen zwei verschieden stark wasserhaltigen Proben und zwischen $CaCl_2$,aq und H_2SO_4: BUSNIKOW (*J. russ. phys. Ges.* **29**, 482; *C.-B.* **1898**, I, 651).

Dampftension in mm bei 100°:	740	580	433	364.5	204	133	132
wenn auf 1 Mol. $CaCl_2$ Mol. H_2O:	81.38	13.73	9.95	9.40	5.25	4.38	4.04
wobei in 100 T. Wasser T. $CaCl_2,6H_2O$:	16.13	157.4	307.6	357.3	festes Salz.		

Dampftension in mm bei 100°:	134	133	132	60	59	26	14
wenn auf 1 Mol. $CaCl_2$ Mol. H_2O:	3.95	3.12	2.09	1.99	1.03	0.87	0.46

Die Tensionskurve zeigt also Knickpunkte, sobald der Wassergehalt unter 4 bzw. 2 Mol. sinkt, woraus auf die Existenz der Hydrate $CaCl_2,4H_2O$ und $CaCl_2,2H_2O$ geschlossen werden kann; ein weniger deutlicher Knickpunkt tritt noch bei der Zus. $CaCl_2,H_2O$ auf. LESCOEUR (*Compt. rend.* **92**, 1158; *Bull. soc. chim.* [2] **26**, 2; *J. B.* **1881**, 210). Verliert sein Kristallwasser über 84 %iger H_2SO_4 in vier deutlichen Abstufungen: während des Verlustes der ersten beiden Mol. beträgt die Tension 0.12, während desjenigen des dritten und vierten Mol. 0.08 bis 0.09, während desjenigen

des fünften Mol. 0.013 bis 0.017 desjenigen des unverbundenen Wassers, und das Hydrat mit 1 Mol. schließlich besitzt eine äußerst geringe Dampfspannung. Müller-Erzbach (*Wied. Ann.* **26**, 409; *Ber. Berl. Akad.* **1885**, 371; *J. B.* **1885**, 215; *Wied. Ann.* **27**, 623; *Ber.* **19**, 127; *J. B.* **1886**, 145). Der Dampfdruck bei 15° beträgt bei einem Wassergehalt von:

4 bis 6	2 bis 4	1 bis 2	0 bis 1 Mol. H_2O
2.47	1.47	0.64	0 mm

Müller-Erzbach (*Z. physik. Chem.* **21**, 545; *J. B.* **1897**, 139).

Dampftension des Dihydrates in mm:	4	13	24	60	175
Dampftension des Tetrahydrates in mm:	8.5	32	57	132	gänzlicher Zerfall
bei Temp.:	35.5	65	78	100	129

Lescoeur. Verliert in trockener Luft selbst unterhalb 10° 5 Mol. H_2O, und zwar die ersten vier Mol. schnell, das fünfte schwerer; bei 80° verliert es in trockener Luft auch das letzte Mol. H_2O. Wird die Entwässerung unterhalb 130° vorgenommen, so entweicht dabei keine Spur HCl. Bei höherer Temp. wird das Entweichen von HCl merklich, doch kann man sogar auf freier Flamme so vorsichtig entwässern, daß nur 0.03% HCl entweichen. Dibbits (*Arch. néerland.* **13**, 478; *J. B.* **1879**, 132). — Das Hexahydrat verwittert über konz. H_2SO_4, v. Bonsdorff; es verliert bei zwölftägigem Aufenthalt im Vakuum bei Sommertemperatur 4 Mol. H_2O, wobei es undurchsichtig und kalkähnlich wird, ohne zu zerfallen. Graham (*Ann.* **29**, (1838) 31). Beim Entwässern bei 97 bis 98° wird noch nach 30 Tagen ein Mol. H_2O zurückgehalten. Dunnington u. Smither (*Am. Chem. J.* **19**, 227; *J. B.* **1897**, 140). Mitscherlich glaubte noch durch Entwässern bei 200° ein Dihydrat als poröse M. erhalten zu haben, doch enthält die sd. gesättigte Lsg. nach Legrand bei 179.4° bereits weniger als zwei Mol. H_2O. Nach A. Weber (*Ber.* **15**, (1882) 2316) ist das Salz bei 200° wasserfrei. Nach Bunsen (*Pogg.* **91**, 619; *J. B.* **1854**, 319) hält geschmolzenes $CaCl_2$ selbst bei Weißglut noch W. zurück, so daß blankes Fe in der Schmelze H entwickelt.

3. *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Setzt sich beim Erhitzen der Lsg. von $CaCl_2$ auf über 176° ab. — Stäbchen. Schmp. ca. 260° (unter Druck). Ueber seine Löslichkeit vgl. Fig., S. 256. Die Lsgg. sind nur unter hohem Druck möglich. Roozeboom (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **8**, (1889) 1; *Z. anorg. Chem.* **4**, (1889) 31).

4. *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — 1. Durch Verdampfen einer Lsg. von $CaCl_2$ bei 165°. Ueber das Existenzgebiet vgl. Figur S. 256. Roozeboom. — 2. Man leitet über Kristalle von $CaCl_2,6H_2O$ einen Strom von gasförmigem HCl; es tritt anfangs Verflüssigung ein, später Ausscheidung von Dihydrat. — 3. Man leitet in eine konz. wss. Lsg. von $CaCl_2$ derart HCl-Gas ein, daß eine erhebliche Steigerung der Temp. vermieden wird. — 4. Man fügt zu ganz konz. wss. HCl so allmählich kleine Stückchen von geschmolzenem $CaCl_2$, daß eine Gasentwicklung vermieden wird; dieselben gehen anfangs in Lsg., worauf allmählich das Dihydrat auskristallisiert. Durch Einleiten von HCl in die Mutterlauge und Auflösen neuer Stückchen von $CaCl_2$ lassen sich größere Mengen des Hydrats gewinnen. — Schöne, durchsichtige Kristalle, sehr hygroskopisch. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 558).

		Ditte.
$CaCl_2$	75.51	75.68
H_2O	24.49	24.32
$CaCl_2,2H_2O$	100.00	100.00

5. *Mit* 4 *Mol.* H_2O. I. *Tetrahydrat* α) *von* Roozeboom. — Bildet sich zuweilen, wenn man $CaCl_2,6H_2O$ in seinem Kristallwasser teilweise schmilzt, die Mutterlauge abgießt und dies Verfahren mehrfach wiederholt. Kristallisiert dann aus dem geschmolzenen Rückstand in wohlausgebildeten Kristallen vom Schmp. 31.37°. $CaCl_2$ ber. 60.65%; gef. 58.8%, 60.62%. Hammerl (*Ber. Wien. Akad.* **72**, II (1875) 668). — Die aus dem β-Hydrat unterhalb 38° erhaltenen Kristalle sind körnig und setzen sich schnell ab. Wahrscheinlich rhombisch. — Die Lsgg. sind stabil zwischen 29.8 und 45.3,° bei letzterer

Temp. enthalten sie 130.2 % $CaCl_2$. Uebersättigungserscheinungen erlauben auch das Auftreten von Hexahydrat im Existenzgebiet dieses Tetrahydrats (vgl. Figur, S. 256). ROOZEBOOM.

II. *Tetrahydrat β) von* ROOZEBOOM. — LEFÈBVRE (*Compt. rend.* **70**, 684; *J. B.* **1870**, 308) beobachtete die Kristallisation eines Tetrahydrates aus einer 55 % $CaCl_2$ enthaltenden, übersättigten Lsg. bei 15°. — Reibt man eine auf 15° abgekühlte, übersättigte Lsg. mit einem Glasstabe sehr vorsichtig, so kristallisiert anfangs das Hydrat mit 4 Mol. H_2O und erst bei nachherigem stärkeren Reiben dasjenige mit 6 Mol. H_2O. Reibt man sofort energisch, so bildet sich gleich das letztere. GERNEZ (*Compt. rend.* **84**, 1389; *J. B.* **1877**, 79). Hier kann auch das α-Hydrat vorliegen; vgl. unten. — Durch Abkühlen einer weniger als sechs Mol. H_2O enthaltenden Lsg. von $CaCl_2$; die Kristallisationstemperatur liegt für 172.5 bis 103 % $CaCl_2$ zwischen 38 und 18°. Aus Figur 1 ersieht man, daß die Existenzkurve der Verb. noch über den Schnittpunkt mit dem Hexahydrat hinaus verlängert werden kann. Letzteres tritt unterhalb 29° nur nach dem Impfen auf. Die Umwandlung in Dihydrat erfolgt niemals über 38.4°, diejenige in die andere Tetrahydratform erfolgt stets bei etwa 18°, selten von selbst unter 20°, beim Reiben oder Impfen jedoch leicht, wie überhaupt das β-Hydrat die labile Form darstellt. Die Umwandlungen erfolgen außerhalb der Lsg. in gleicher Weise. ROOZEBOOM.

6. *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Existenzgebiet vgl. bei 1). Kristallisiert aus der stark eingeengten Lsg. beim Abkühlen. Hexagonal. D. 1.635, FILHOL; D.$^{17.1}$ 1.701, FAVRE u. VALSON. 1.654 im Mittel, SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmess.* **1873**; *J. B.* **1879**, 32. D.^{10} nach dem Schmelzen und Wiedererstarren 1.612. KOPP (*Ann.* **93**, 129; *J. B.* **1885**, 44). D.$^{-188}$ 1.7187. DEWAR (*Chem. N.* **91**, 216; *C.-B.* **1905**, 1689). D.^{17} 1.6775; Ausdehnungskoeffizient zwischen diesen Tempp. 0.0001191. DEWAR. Dehnt sich beim Erwärmen von 0 auf 20° von 1 auf 1.007, bis 29° auf 1.020 aus, schmilzt bei dieser Temp. und vergrößert dabei sein Volumen um 9.6 %, also auf 1.118. KOPP.

		Berechnet von	
		KRAUT.	BERZELIUS.
$CaCl_2$	110.9	50.66	50.40
$6H_2O$	108	49.34	49.60
$CaCl_2,6H_2O$	218.9	100.00	100.00

7. *Mit „Kristallalkohol."* $CaCl_2,3R.OH$. — GRAHAM (*Phil. Mag.* **4**, (1828) 265, 331; *Pogg.* **15**, (1828) 150) gibt an, durch Einw. von A. auf wasserfreies $CaCl_2$ eine Verb. $CaCl_2,3.5C_2H_5OH$ erhalten zu haben. EINBRODT (*Ann.* **65**, (1848) 115) bezweifelte die Existenz derartiger Verbb., doch hatte auch KANE (*Phil. Mag.* **7**, (1837) 397) eine Verb. $CaCl_2,4CH_3OH$ beschrieben, deren analoge Aethylalkoholverb. von CHODNEW (*Bull. Acad. Pétersb.* **8**, (1841) 150) angeblich erhalten wurde. In Wahrheit ist der Alkoholgehalt dieser Verbb. geringer. — HEINDL (*Monatsh.* **2**, (1881) 200) stellte die Verbb. $CaCl_2,3R.OH$ dar, in welchem R den Aethyl-, Isobutyl- und Amylrest bedeutet. Als Beispiel sei hier nur die Aethylverb. beschrieben: Geschmolzenes $CaCl_2$ wird 1 bis 2 Tage lang mit absol. Aethylalkohol am Rückflußkühler gekocht, das gesättigte Gemisch zur Klärung, die 8 bis 10 Tage beansprucht, unter einem Exsikkator gestellt, dann vom Bodensatz abgegossen und die klare, sirupdicke Fl. weiter über H_2SO_4 verdunstet. Nachdem Kristallisation eingetreten ist, saugt man unter gutem Abschluß der Luft ab, wäscht mit wenig absol. A. aus und trocknet im Exsikkator auf Thon. — Prismatische, durchscheinende, mattglänzende Kristallgruppen, die unter Luftabschluß aufbewahrt werden müssen. Verwittert sehr langsam beim Liegen über H_2SO_4. HEINDL. — Ueber Verbb. mit Isopropylalkohol vgl. auch LINNEMANN (*Ann.* **136**, (1865) 38); mit Amylalkohol JOHNSON (*J. prakt. Chem.* **62**, (1854) 264).

		Heindl.	
Ca	16.06	16.09	15.95
Cl	28.51	28.44	28.40
H	7.22	7.21	7.30
C	28.91	28.46	28.98
O	19.30		
$CaCl_2,3C_2H_5OH$	100.00		

ε) Löslichkeit und Lösung. 1. *In Wasser.* — *Löslichkeit:* In 100 T. W. lösen sich bei 0° 60.3 T. $CaCl_2$. Engel (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 318; *J. B.* **1887**, 183). 100 T. W. lösen bei

Temp.:	0	5	10	15	20	25	30	33	35	40	50	60	70	80	90	95	99°
T. $CaCl_2$:	49.6	54	60	66	74	82	93	100	104	110	120	129	136	142	147	151	154

doch sind diese Bestimmungen infolge der Dickflüssigkeit der konz. Lsgg. nicht völlig genau. Mulder (*Scheikund. Verhandel. Rotterdam* **1864**, 105). Sehr abweichende Angaben vgl. bei Poggiale (*Ann. Chim. Phys.* [3] **8**, (1843) 468). — Die gesättigte Lsg. enthält bei:

Temp.:	—22	0	7.39	13.86	19.35	23.46	24.47	27.71	29.53°
% wasserfreies $CaCl_2$:	32.24	36.91	38.77	41.03	42.50	44.15	45.33	46.30	50.67

Hammerl (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) **72**, (1875) 287; *J. B.* **1876**, 235). — Weitere Angaben über die Löslichkeit vgl. Étard (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1433); Kremers (*Pogg.* **99**, (1856) 435), sowie besonders die aus der Fig. S. 256 ersichtlichen Angaben von Roozeboom.

Uebersättigung: Löst man in 100 ccm H_2O 700 bis 800 g $CaCl_2,6H_2O$ oder 80 g $CaCl_2$, erhitzt auf 40 bis 50° und läßt das Filtrat erkalten, so kristallisiert die entstehende Lsg. weder beim Schütteln für sich noch beim Schütteln mit Glaspulver. Kristallisation tritt ein durch Impfen, auch mit Kristallen von $SrCl_2.aq$ oder $BaCl_2.aq$ wobei sich die Lsg. auf 28 bis 29° erwärmt und ihr Vol. um 0.0832 T. vermindert. Auch beim Abkühlen auf 5.8° tritt Kristallisation ein. Lefèvre (*Compt. rend.* **70**, 684; *J. B.* **1870**, 308). Durch Impfen mit $CaCl_2.6H_2O$ erhielt Kremers zwar bei gewöhnlicher Temp., nicht aber bei 0° Kristallisation.

Spezifisches Gewicht und andere Volumverhältnisse: Die Lsg. zeigt bei einem Gehalt von

% $CaCl_2$:	1	5	10	15	20	25	30	35	40
D.:	1.0085	1.0426	1.0869	1.1336	1.1822	1.2336	1.2879	1.3443	1.4033

Gerlach (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 283).

$D.^{19.5}$ verd. Lsgg. nach
Mc Gregory (*Chem. N.* **55**, 3; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, 412; *J. B.* **1887**, 77):

% $CaCl_2$:	0.191	0.381	0.570	0.795	0.947	1.320
D.:	1.00168	1.00317	1.00465	1.00615	1.00765	1.01050

$D.^{17.925}$ wss. $CaCl_2$-Lsgg. von verschiedenem %-Gehalt nach Pickering (*Ber.* **27**, (1894) 1385):

% $CaCl_2$:	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5
$D.^{17.925}$:	0.99869	0.99954	1.00037	1.00116	1.00201	1.00371	1.00539	1.00703	1.01127
% $CaCl_2$:	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$D.^{17.925}$:	1.01548	1.02389	1.03238	1.04089	1.04951	1.05822	1.06680	1.07569	1.08467
% $CaCl_2$:	11	12	13	14	15	16	17	18	19
$D.^{17.925}$:	1.09373	1.10288	1.11206	1.12130	1.13067	1.14016	1.14969	1.15926	1.16920
% $CaCl_2$:	20	21	22	23	24	25	26	27	28
$D.^{17.925}$:	1.17910	1.18897	1.19901	1.20901	1.21918	1.22941	1.23969	1.25030	1.26092
% $CaCl_2$:	29	30	31	32	33	34	35	36	37
$D.^{17.925}$:	1.27182	1.28271	1.29360	1.30461	1.31562	1.32689	1.33821	1.34956	1.36100
% $CaCl_2$:	38	39	40	41	42	43	44	45	46
$D.^{17.925}$:	1.37242	1.38400	1.39489	1.40641	1.41770	1.42882	1.44007	1.45124	1.46238

% $CaCl_2$:	47	48	49	50	51
$D.^{17.925}$:	1.47329	1.48450	1.49573	1.50676	1.51778

Die bei 0° gesättigte Lsg. besitzt D. 1.367. ENGEL (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 318; *J. B.* **1887**, 183). — Ueber das Vol. der wss. Lsg. zwischen 100 und 150°: TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **16**, 659; *J. B.* **1895**, 86). Die Kontraktion in ccm bei der Lsg. in H_2O beträgt 0.240 — [0.391/(1.857 + angew. ccm H_2O)] POLLOCK (*Wied. Ann. Beibl.* **12**, 168; *J. B.* **1888**, 229). — Aeltere Angaben über D. der Lsg. vgl. RICHTER (*Stöchiometrie* **3**, 171; 5. Aufl. d. Handb. **2**, 191); KREMERS (*Pogg.* **99**, 444; **103**, 65; *J. B.* **1857**, 67; **1858**, 40); SCHIFF (*Ann.* **108**, 326; *J. B.* **1858**, 37). Volumveränderungen der Lsg.: KREMERS (*Pogg.* **105**. 360; *J. B.* **1858**, 41). — Versetzt man eine Lsg. von 63.3 g $CaCl_2$ in 100 ccm W. nochmals mit 100 ccm W., so erfolgt Kontraktion um 1.135 %. BROOM (*Wied. Ann. Beibl.* **10**, 604; *J. B.* **1886**, 111). — Sehr ausführliche Untersuchungen über die Wärmeausdehnung von $CaCl_2$-Lsgg.: BREMER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **7**, 268; *J. B.* **1888**, 229). TSCHERNAJ (*J. russ. phys. Ges.* **1888**, (1) 430, 486; *Ber.* **21**, (1888) 697 (Ref.); *J. B.* **1888**, 237). DRECKER (*Wied. Ann.* **34**, 952; *J. B.* **1888**, 238). Die Wärmeausdehnung der Lsg. in 50 Mol. H_2O zwischen 0 und 60° wird ausgedrückt durch die Formel: $v_t = 1 + 0.0001925\,t + 0.000002647\,t^2$. TSCHERNAJ (*J. Chem. Soc.* **58**, 318; *J. B.* **1890**, 206). — Ueber Kompressibilität der Lsg.: SCHUMANN (*Wied. Ann.* **31**, 14; *J. B.* **1887**, 144); RÖNTGEN u. SCHNEIDER (*Wied. Ann.* **31**, 1000; *J. B.* **1887**, 149); DRECKER.

Siedepunkt und Dampfdruck: Die gesättigte Lsg. siedet bei 180°. RÜDORFF (*Pogg.* **114**, 63; *J. B.* **1861**, 56); eine Lsg., welche auf 1 Mol. $CaCl_2$ 1.9 Mol. H_2O (325 $CaCl_2$, 100 H_2O) enthält, siedet bei 179.4°, LEGRAND. — Sdp. der wss. Lsg.:

p	14.3	28.6	41.5	51.9	58.4	64.6	70.8
t	2.7	10.9	20.5	31.8	40.3	51.2	62.4

Daraus ergibt sich für die Sdpp. die Interpolationsgleichung: $t = 0.0519\,p + 0.011163\,p^2$, worin t die Erhöhung des Sdp. über denjenigen des W., p den Prozentgehalt derselben an wasserfreiem $CaCl_2$ bedeutet. HAMMERL (*Ber. Wien. Akad.* **72**, 8; *J. B.* **1875**, 26). Zum bequemeren Gebrauch berechnet HAMMERL noch folgende Tabelle:

p	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
t	0.5	1.6	3.2	5.5	8.3	11.6	15.4	19.9	24.9	30.5	36.6	43.3	50.6	58.4

Sdp. in verd. Lsg. nach SCHLAMP (*Z. physik. Chem.* **14**, (1893) 272):

g $CaCl_2$ in 100 g H_2O	0.585	2.405	5.67	7.80	9.63	10.87
Siedepunkt:	100.091°	100.302°	100.718°	101.012°	101.295°	101.49°

Sdp. konzentrierterer Lsgg. nach GERLACH (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 413):

g $CaCl_2$ auf 100 g H_2O:	6.0	11.5	16.5	21.0	25.0	41.5	69.0
Siedepunkt:	101°	102°	103°	104°	105°	110°	120°
g $CaCl_2$ auf 100 g H_2O:	101	137.5	178	222	268	292	305
Siedepunkt:	130°	140°	150°	160°	170°	175°	178°

Ueber den Sdp. wss. und alkohol. Lsgg.: SKINNER (*J. Chem. Soc.* **61**, 339; *J. B.* **1892**, 228).

Die Dampfspannung der gesättigten Lsg. beträgt bei 16° 0.34 derjenigen des reinen Wassers. MÜLLER-ERZBACH. Sie beträgt bei 20° 5.6 mm. LESCOEUR (*Compt. rend.* **103**, 1260; *J. B.* **1886**, 151). Ueber die Dampfspannung vgl. auch EMDEN (*Wied. Ann.* **31**, 145; *J. B.* **1887**, 120). BILTZ (*Z. physik. Chem.* **40**, 185; *C.-B.* **1902**, I, 967). ROOZEBOOM. Aeltere Untersuchungen von WÜLLNER (*Pogg.* **103**, (1858) 529; **110**, (1860) 564); TAMMANN (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 523; *Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 42).

Dampfdruck verschiedener Lsgg. bei 0° nach DIETERICI (*Wied. Ann.* **50**, 47; *J. B.* **1894**, 48):

Konz. in Normalitäten:	0.982	1.996	4.976	10.44
Dampfdruck in mm:	4.415	4.137	3.296	2.277

Ueber den Dampfdruck der festen Hydrate vgl. S. 257.

Gefrierpunkt: Ueber den Gefrierpunkt verd. Lsgg. vgl. PONSOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **10**, 71; *J. B.* **1897**, 95); Gefrierpunktserniedrigung nach LOOMIS (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 523).

Mol. $CaCl_2$ im l:	0.0100	0.0201	0.0502	0.1004	0.2008	0.5021
Depression:	0.0513	0.1013	0.2437	0.4823	0.9718	2.605

Ueber die Gefrierpunktserniedrigung in ein- bis zweifach normaler Lsg.: JONES u. GETMAN (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 244; *C.-B.* 1904, I, 421). Δ/m = 14.32 bei 3.25-n. JONES u. GETMAN (*Z. physik. Chem.* 49, 385; *C.-B.* 1904, II, 1088); vgl. auch JONES u. CHAMBERS (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 244). — Ueber Gefrierpunktserniedrigung in konzentrierterer Lsg.: RÜDORFF (*Pogg.* 114, 63; *J. B.* 1861, 56); DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] 24, (1871) 519); DESPRETZ (*Compt. rend.* 5, (1837) 19).

Erstarrungstemperaturen wss. Lsgg.:

Gew. % $CaCl_2$:	1	2	3	4	5	7	10
Beginn der Erstarrung:	—0.2°	—0.5°	—1.1°	—1.6°	—2.1°	—3.3°	—5.5°

Gew. % $CaCl_2$:	15	20	28	36.45	39	45
Beginn der Erstarrung:	—10.5°	—17.5°	—27.5°	—37°	0°	+15.5°

Bei einem Gehalt von 36.45 Gew. % kristallisiert ein unbekanntes Hydrat, bei 28 Gew.-% das Kryohydrat (?, vgl. unten), bei mehr $CaCl_2$ das Hexahydrat, bei weniger $CaCl_2$ Wasser. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] 1, 354, 446; 2, 211; *J. B.* 1876, 51).

Die aus den Molekulardepressionen verschieden konz. wss. Lsgg. von $CaCl_2$ konstruierte Kurve scheint aus 3 Teilen zu bestehen; bei 0.4 % $CaCl_2$ liegt ein ziemlich deutlicher, bei 2.4 % ein wenig deutlicher Knick. PICKERING (*Ber.* 25, (1892), 1590). Die folgende Tabelle ist ein Auszug aus den zahlreichen, von PICKERING ermittelten Werten:

Mol. $CaCl_2$ auf 100 Mol. H_2O:	0.01	0.02	0.03	0.05	0.10	0.25	0.40	0.55
Depression:	0.0268°	0.0573°	0.0863°	0.1403°	0.2727°	0.6714°	1.0829°	1.5102°
Molekulardepression:	2.68°	2.87°	2.88°	2.806°	2.727°	2.686°	2.707°	2.746°

Für konzentriertere Lsgg. erhielt PICKERING (*Ber.* 26, (1893) 2766) folgende Werte (Auszug):

Mol. $CaCl_2$ auf 100 Mol. H_2O:	0.0286	0.08	0.1905	0.4	0.769	1.82	3.57	5.56	7.14
Depression in °	0.0834	0.220	0.512	1.079	2.20	5.97	15.25	31.25	50.27
Molekulardepression in °	2.91	2.75	2.68	2.70	2.86	3.28	4.27	5.62	7.04

Umgekehrt wird die Gefrierpunktsdepression von $CaCl_2,6H_2O$ durch folgende Tabelle wiedergegeben:

Mol. H_2O auf 100 Mol. $CaCl_2,6H_2O$:	1	25	50	100	200	650	800
Depression in °:	—	0.18	0.605	2.24	7.82	61.19	79.54
Molekulardepression in °:	0.003	0.007	0.012	0.022	0.039	0.094	0.099

Ein Vergleich mit den theoretischen, aus der VAN'T HOFF'schen Gleichung berechneten Wert zeigt, daß das W. hier in Aggregaten von ca. 70 Mol. wirksam sein muß. PICKERING (*Ber.* 26, (1893) 2766).

Gefrierpunkt von $CaCl_2$-Lsgg. verschiedener Konzentration nach PICKERING (*Ber.* 27, (1894) 1385).

% $CaCl_2$:	1.0	1.5	2	3	4	5	6	7	8
Erstarrungstemp.:	—0.46	—0.71	—0.95	—1.43	—1.91	—2.44	—3.03	—3.64	—4.31°

% $CaCl_2$:	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Erstarrungstemp.:	—5.06	—5.89	—6.78	—7.72	—8.70	—9.78	—10.96	—12.22	—13.60°

% $CaCl_2$:	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Erstarrungstemp.:	—15.22	—16.77	—18.57	—20.55	—22.57	—24.77	—27.27	—29.9	—32.8°

% $CaCl_2$:	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Erstarrungstemp.:	—35.9	—39.65	—43.55	—48.00	—46.95	—39.60	—31.77	—23.25	—16.25°

% $CaCl_2$:	36	37	38	39	40	41	42	43	44
Erstarrungstemp.:	—9.85	—4.00	1.45	6.72	10.88	14.47	17.60	20.40	22.76°

% $CaCl_2$:	45	46	47	48	49	50	51	52	53
Erstarrungstemp.:	24.62	26.16	27.46	28.38	29.02	29.34	29.43	29.20	28.55°

Mischt man 1 Mol. $CaCl_2,6H_2O$ mit Schnee	Mischt man 1 g $CaCl_2,6H_2O$ mit Schnee	so werden absorbiert per Mol.	so werden absorbiert per g	Diese Lsg. ist gesättigt bzw. gefriert bei t°
4.29 Mol.	0.35 g	11.415 Kal.	0.522 Kal.	0°
4.5	0.37	11.688	0.534	— 2.2
4.8	0.39	12.080	0.551	— 4.3
5.0	0.41	12.342	0.564	— 8.4
5.3	0.43	12.738	0.582	—10.6
5.5	0.45	13.025	0.592	—14.1
5.8	0.48	13.402	0.612	—17.5
6.0	0.49	13.670	0.624	—19.7
6.2	0.51	13.937	0.637	—22.8
6.5	0.53	14.347	0.655	—26.4
6.7	0.55	14.611	0.667	—28.7
7.0	0.57	15.016	0.686	—33.3
7.4	0.61	15.559	0.711	—39.0
7.5	0.63	15.696	0.717	—41.2
7.8	0.64	16.105	0.736	—45.5
8.0	0.66	16.379	0.748	—49.5
8.5	0.70	17.067	0.779	—54.9
9.0	0.74	17.752	0.811	—48.2
9.95	0.81	19.065	0.871	—40.3
10.0	0.82	19.135	0.871	—39.9
10.55	0.91	19.899	0.909	—36.5
11.83	0.97	21.684	0.990	—30.43
12.55	1.03	22.692	1.032	—27.99
14.47	1.19	25.390	1.160	—22.7
15.00	1.23	26.138	1.193	—21.5
16.94	1.39	28.875	1.319	—18.3
20.0	1.64	33.222	1.518	—14.7
23.01	1.89	37.506	1.713	—12.4
30.0	2.46	47.491	2.169	— 9.0
33.11	2.72	51.942	2.373	— 8.1
40.0	3.28	61.819	2.824	— 6.5
60.0	4.92	90.545	4.136	— 4.0

HAMMERL (*Ber. Wien. Akad.* (*2. Abt.*) **78**, 59; *J. B.* **1879**, 106).

Auch ROOZEBOOM fand den kryohydratischen Punkt bei —55°, vgl. S. 256.

Spezifische Wärme und Wärmeleitvermögen:

Die Lsg. von 1 Mol. $CaCl_2$ in:	10	15	25	50	100	200 Aeq. H_2O
zeigt die spez. Wärme:	0.6176	0.6741	0.7538	0.8510	0.9174	0.9550
und die Mol.-Wärme:	179.6	256.7	422.8	860	1753	3544

bei 21.51°. MARIGNAC (*N. Arch. phys. nat.* **55**, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, 410; *J. B.* **1876**, 68).

Die spez. Wärme von $CaCl_2$-Lsgg. entspricht der Formel: $1.022 - 0.01603\,p + 0.00016\,p^2$, worin p die Menge Salz in 100 T. Lsg. angibt. DRECKER (*Wied. Ann.* **34**, 952; *J. B.* **1888**, 239). — Das Wärmeleitungsvermögen der Lsg. vermindert sich mit zunehmendem Gehalt derselben um je 1 % $CaCl_2$ regelmäßig um $309 : 10^5$. JÄGER (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **99**, 245; *J. B.* **1890**, 261).

Kapillarität: TIMBERG (*Wied. Ann.* **30**, 545; *J. B.* **1887**, 128).

Innere Reibung: WAGNER (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 30).

Optische Eigenschaften: Dispersion: BARBIER u. ROUX (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 255, 419, 424; **4**, 9, 614, 620; *J. B.* **1890**, 391). — Brechungsexponent: V. D. WILLIGEN (*in Landolt-Börnstein, 2. Aufl.*, S. 441); GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 590); BREMER (*Arch. néerland.* [2] **5**, (1900) 202). — Molekulare elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Lsg.: 9.39, bezogen auf W. als Einheit. JAHN (*Wied. Ann.* **43**, 280; *J. B.* **1891**, 364).

Elektrische Leitfähigkeit usw.:

Aequivalentleitfähigkeit der wss. Lsg. bei 18° nach MAC GREGORY (*Wied. Ann.* **51**, (1894) 132) (*m = gr Aeq./l*):

m	0.0001	0.0002	0.0006	0.001	0.002	0.006	0.01	0.05
$k_m \cdot 10^8$	1078.9	1066.2	1054.2	1042.3	1035.2	986.7	964.7	868.3
m	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
$k_m \cdot 10^8$	821.8	700.2	633	541	463	396	333	274

Molekulares Leitvermögen nach JONES u. CHAMBERS (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 89) *bei 25°:*

v:	4181.3	2090.7	1045.3	522.7	130.7	65.3	33.3
μ:	265.7	253.4	246.6	235.0	222.6	210.8	197.6
v:	19.61	12.26	9.80	4.902	3.912	1.961	6.54
μ:	185.8	179.4	174.1	164.8	156.6	152.1	134.3

Spezifisches Leitvermögen in reziproken Ohm (k) und Aequivalentvermögen (λ) bei 18° nach KOHLRAUSCH u. HOLBORN (*Leitvermögen d. Elektrolyte, Leipzig* **1898**, 145):

Aeq. in l:	0.938	1.957	3.059	4.253	5.545	6.945	8.468
k:	0.0643	0.1141	0.1505	0.1728	0.1781	0.1658	0.1366
λ:	68.6	58.3	49.2	40.6	32.12	23.87	16.13

Ueber die Leitfähigkeit bei 0°: JONES u. GETMAN (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 385). Ueber die Leitfähigkeit auch ARRHENIUS (*Sur la conduct., Stockholm* **1884**; *J. B.* **1885**, 260). — Beim Uebergang der Lsg. in den übersättigten Zustand findet keine plötzliche Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit statt. HEIM (*Wied. Ann.* 27, 643; *J. B.* 1886, 269). — Lsgg. mit 25% $CaCl_2$ leiten den elektrischen Strom am besten: diese haben gleichzeitig den kleinsten Temperaturkoeffizienten; derselbe wächst fortwährend an, was mit der Annahme von Hydratbildung nicht völlig vereinbar ist. TRÖTSCH (*Wied. Ann.* 41, 259; *J. B.* 1890, 309). — Ueber den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in wss. Lsg.: JONES u. WEST (*Am. Chem. J.* **34**, 357; *C.-B.* **1906**, I, 4). — Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit bei 25° bis 35° für v = 2: 3.11; für v = 1024: 5.61. JONES (*Am. Chem. J.* **35**, 445; *C.-B.* 1906, I, 1813). — Temp.-Koeffizient der Normallsg. zwischen 18° und 26°: $\frac{\Delta k}{k_{18}} = 0.0213$. MAC GREGORY. — Ueber die *Dissoziation* in wss. Lsg.: KÜMMELL (*Z. Elektrochem.* **11**, 94; *C.-B.* **1905**, I, 712); DRUCKER (*Z. Elektrochem.* **11**, 211; *C.-B.* **1905**, I, 1294); JONES u. GETMAN. — Aus der Ermittelung der Dampfdrucke der wss. Lsg. geht hervor, daß mit wachsender Konzentration der Lsg. kein Rückgang der Dissoziation stattfindet. BILTZ (*Z. physik. Chem.* **40**. 185; *C.-B.* **1902**, I, 967). — Elektrolytische Dissoziationswärme in 0.1 n.Lsg. bei 35°: —307 Kal. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* 9, 339; *J. B.* **1892**, 340).

Untersuchungen über die *Ueberführungszahl* vgl. außer älteren Arbeiten besonders BEIN (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 1; **28**, (1899) 439; auch *Wied. Ann.* **46**, (1892) 29); STEELE (*Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 689; STEELE u. DENISON (*J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 456).

Der *Diffusionskoeffizient* k beträgt 0.68 bis 0.75; er ändert sich mit der Konzentration nur wenig. SCHEFFER (*Z. physik. Chem.* **2**, 390; *J. B.* 1888, 277).

2. *In anderen Lösungsmitteln, auch Salzlösungen.* — Durch Einleiten von HCl wird die wss. Lsg. nach LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, 78; *J. B.* 1894, 92), nicht gefällt, nach ENGEL (*Compt. rend.* **104**, 433; *Bull. soc. chim.* [2] **47**, 316) wird sie hierbei gefällt, und zwar nach den bei NaCl (vgl. Bd. II, I, S. 361) angegebenen Gesetzmäßigkeiten. Wss. HCl, welche auf 100 T. W. 50 T. HCl enthält, löst bei 15° 27 T. $CaCl_2$. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 559). — Während 100 T. W. von 7° einzeln 31 T. KCl oder 56 T. $CaCl_2$ lösen, befinden sich in der gemeinsamen Lsg. dieser Salze bei 7° 4.9 T. KCl und 63.5 T. $CaCl_2$. MULDER (*Scheikund. Verhandel., Rotterdam* **1864**, 158). Desgl. lösen sich einzeln bei 4° 35.7 T. NaCl oder 53 T. $CaCl_2$ in 100 T. W., wogegen sich in der an beiden Salzen gesättigten Lsg. 2.4 T. NaCl und 57.6 T. $CaCl_2$ befinden; bei 7° sind die betr. Zahlen: einzeln 35.7 NaCl oder 56 T. $CaCl_2$, gemeinsam 4.6 T. NaCl und 39.5 T. $CaCl_2$. MULDER (*a. a. O.* 160). Eine k. gesättigte Lsg. von $CaCl_2$ fällt aus einer solchen von NaCl

einen T. des NaCl aus. FUCHS. Ueber Verhalten des $CaCl_2$ bei Ggw. von Mg-Salzen vgl. bei diesen. — Unl. in flüss. CO_2. CAILLETET (*Compt. rend.* 75, (1872) 1271; *Ann.* 167, (1873) 74). — Löslich in Aceton. EIDMANN (*Dissert. Giessen* 1899; *C.-B.* 1899, II, 1014). — Löslich in Alkoholen, damit Verbb. bildend; vgl. S. 255. In 100 g Propylalkohol lösen sich 10.75 g $CaCl_2$. SCHLAMP (*Z. physik. Chem.* 14, 272; *J. B.* 1894, 275). Daselbst auch über elektrische Leitfähigkeit dieser Lsg. — Auch mit Säuren der Fettreihe können Additionsprodukte entstehen, z. B. gibt Buttersäure die Verb. $CaCl_2.2C_4H_8O_2.2H_2O$, ferner $CaCl_2.Ca(C_4H_7O_2)_2.4C_4H_8O_2$, sowie $CaCl_2.C_4H_8O_2$. LIEBEN (*Anz. Wien. Akad.* 1880, 251; *C.-B.* 1881, 69).

ζ) *Chemisches Verhalten bei Gegenwart von Wasser.* — Mischungen von $CaCl_2$ und wss. H_3PO_4 verhalten sich wie Lsgg. von $Ca_3(PO_4)_2$ in wss. HCl; sie entwickeln beim Verdunsten über KOH oder beim Erhitzen auf 100° HCl. Bei Anw. gleicher Mol. H_3PO_4 und $CaCl_2$ erhält man bei wiederholtem Eindampfen bei 100° einen Rückstand von $CaHPO_4$, der frei von HCl ist; bei Anw. von 2 Mol. H_3PO_4 auf 1 Mol. $CaCl_2$ einen solchen von $CaH_4(PO_4)_2$; verwendet man auf 1 Mol. H_3PO_4 mehr als 1 Mol. $CaCl_2$, so bleibt dieser Ueberschuß beim Eindampfen bei 100° unverändert. PICCARD (*Schweiz. polyt. Z.* 11, 83; *J. B.* 1866, 168); nach BERZELIUS jedoch macht frisch gefälltes $CaHPO_4$ aus konz. $CaCl_2$-Lsg. HCl frei unter B. von $Ca_3(PO_4)_2$. — NaOH löst sich reichlich in der wss. Lsg. von $CaCl_2$, ohne daß sich $Ca(OH)_2$ abscheidet. Ebenso löst sich $Ca(OH)_2$ in NaCl-Lsg. reichlicher als in Wasser. KARSTEN. — Ueber das Gleichgewicht zwischen $CaCl_2$ und Na_2CO_3 bzw. K_2CO_3 bei Ggw. von Wasser: MUIR (*Chem. N.* 36, 229; *J. B* 1877, 27). — Mit wss. $Ba(OH)_2$ oder BaS zersetzt sich $CaCl_2$ unter B. von $BaCl_2$. ROSENSTIEHL (*Bull. soc. Mulhouse* 40, (1870) 134). Mit $BaCO_3$ zersetzt es sich langsam. KARSTEN (*Salinenkunde* 2, 274, 286). Beim Abdampfen mit geringen Mengen von $SrSO_4$ bildet sich $SrCl_2$, welches dem Rückstande durch A. entzogen werden kann. ULLIK (*Anz. Wien. Akad.* 1868; *C.-B.* 1870, 287).

C. *Calciumhypochlorit.* $Ca(OCl)_2$. — Ueber die Existenz dieser Verbindung vgl. Chlorkalk, unter D). — Kristallisiert aus der gesättigten wss. Lsg. von Chlorkalk in der Kälte oder im Vakuum über konz. H_2SO_4 in Nadeln. KINGZETT (*Ber.* 8, 446; *C.-B.* 1875, 420). Im wesentlichen aus $Ca(OCl)_2$ bestehenden trockenen „Chlorkalk" mit 80 bis 90 % wirksamem Cl erhält man, wenn man in Kalkmilch unter beständigem Umrühren bis fast zur Sättigung Cl einleitet, dann filtriert und im Vakuum konzentriert. Während hierbei das $CaCl_2$ in der Mutterlauge bleibt, fällt der „Chlorkalk", in diesem Falle fast ausschließlich $Ca(OCl)_2$, in kristallisierter Form aus und ist nach dem Trocknen bei niedriger Temp. im Vakuum, wobei er auch das Kristallwasser verliert, durchaus beständig. CHEM. FABR. GRIESHEIM-ELEKTRON (*D. R.P.* 188524 (1906); *C.-B.* 1907, II, 1950).

D. *Chlorkalk.* — *Uebersicht:* a) Darstellung, S. 265. — b) Theorie der Bildung und Konstitution, S. 266. — c) Chlorgehalt des Chlorkalks, S. 269. — d) Chemisches Verhalten, S. 270.

a) *Darstellung.* — Thon- und eisenfreier Kalk wird vorsichtig gelöscht, derart, daß man mit diesem Kalk gefüllte Siebe in W. eintaucht bis die Hauptreaktion vorüber ist, dann wieder herauszieht, den Inhalt ausbreitet, ihn nochmals besprengt und absiebt. Das so gewonnene $Ca(OH)_2$ wird in Kammern aus Sandstein, Schiefer oder Backstein, welche mit geteertem Holz gedeckt oder gedielt sind mit trockenem Cl behandelt, welches man in allmählich zunehmender Menge hinzutreten läßt; nach fast völlig beendeter Absorption müssen die Kammern mit Cl gefüllt bleiben. Hierzu verbraucht man auf 1 T. $Ca(OH)_2$ soviel Cl, wie sich aus 5¼ bis 6 T. HCl von 21° bis 22° Bé. entwickeln läßt. SCHRADER (*Dingl.* 168, (1863) 269). Ueber Apparatur zur Chlorkalk-Darst.: OPL (*D. R.-P.* 23587 (1882); *Dingl.* 250, 172; *J. B.* 1883, 1696); JAHNE (*Dingl.* 263, 387; *J. B.* 1887, 2554). Ueber die Fabrikation u. a. LUNGE (*Dingl.* 186, (1867) 205; 214, (1874) 453; WRIGHT (*Chem. N.* 16, (1867) 126, 151, 170, 178).

Zur B. des Chlorkalks ist Ggw. von etwas W. unbedingt notwendig. Vorteilhaft enthält das anzuwendende $Ca(OH)_2$ 1 bis 2 % überschüssiges

H_2O, Richters u. Juncker (*Dingl.* **211**, 31; **212**, 339; *Wagners Jahresber.* **1874**, 333, 339); 3.5% überschüssiges H_2O, Lunge u. Schäppi (*Dingl.* **237**, (1880) 63). Die von Göpner (*Dingl.* **209**, 204; *Wagners Jahresber.* **1873**, 275) verlangte Ggw. von 8% H_2O ist unnötig oder hinderlich. Richters u. Juncker. Trockenes CaO oder $CaCO_3$ absorbieren Cl überhaupt nicht. Bei 100° getrocknetes $Ca(OH)_2$ nimmt ebenfalls kein Cl auf, Graham, Bolley (*Schweiz. polyt. Z.* **4**, 82; *J. B.* **1859**, 97), dagegen absorbiert $Ca(OH)_2$, welches über konz. H_2SO_4 getrocknet wurde noch Chlor, Graham, denn es hält noch 0.4% überschüssiges H_2O zurück, welches den Beginn der Rk. begünstigt. Bei 100° bis 120° getrocknetes $Ca(OH)_2$ nimmt bei 0° in einer HCl-freien Chloratmosphäre regelmäßig nur um 2% an Gewicht zu, bei Lufttemperatur verhält es sich verschieden, indem es zuweilen in Chlorkalk verwandelt wird, zuweilen nicht. Tschingianjantz, Reimer u. Fricke (*Dingl.* **192**, 297; *Wagners Jahresber.* **1869**, 208). Die Versuche von Tschingianjantz, daß manche Arten von $Ca(OH)_2$ nur sehr langsam Cl absorbieren, ohne daß sich ein bestimmter Grund dafür angeben ließe, wurden von Stahlschmidt (*Dingl.* **221**, 243; *J. B.* **1876**, 234) bestätigt. — Andererseits vermag auch CaO enthaltendes Calciumhydroxyd Cl zu absorbieren. CaO, welches mit ½ Mol H_2O gelöscht wurde, absorbiert 1 At. Cl, Morin (*Ann. Chim. Phys.* **37**, (1828) 139); ein nicht völlig gelöschtes CaO, welches 14.42% H_2O enthielt, absorbierte Chlor. Kopfer (*Ann.* **177**, (1875) 314). — Ueber die Menge des von $Ca(OH)_2$ absorbierbaren Cl vgl. unten S. 269.

Die Wärmeentwicklung beim Sättigen von (fast) trockenem $Ca(OH)_2$ mit Cl ist so erheblich, daß die Temp. auf 119° steigen kann. Morin. Hierbei wird unter Umständen eine Leuchterscheinung beobachtet. Weiss (*Kastn. Arch.* **25**, 182). Nach Opl (*Dingl.* **215**, 232; *C.-B.* **1875**, 328, 346) ist es nicht vorteilhaft, die Temp. über 25° steigen zu lassen; bei 19° dargestellter Chlorkalk bildet in den Kammern eine feste Schicht, die nach dem Zerdrücken staubig ist; bei 31° dargestellter Chlorkalk ist feucht, riecht nach Cl, wird jedoch beim Abkühlen ebenfalls trocken und staubig. Bei dieser höheren Temp. bilden sich jedoch Schichten von verschiedenem Wassergehalt, die sich beim Vermischen leicht erwärmen und zersetzen. Um dieser Zers. vorzubeugen, mischt man den fertigen Chlorkalk gut durch und läßt ihn abkühlen, bevor man ihn in Fässern verpackt; anderenfalls kann er sich im Sommer innerhalb einiger Stunden unter Verlust der gesamten Bleichkraft zersetzen. Vgl. auch unten. Opl. Im Gegensatz zu diesen Angaben meinte Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* **65**, 894; *J. B.* **1867**, 909), daß eine Temp.-Erhöhung bis zu 55° eher günstig als nachteilig auf die B. des Chlorkalks wirke; bei 80° bis 90° trete allerdings steigende Zers. ein. Nach Gaskell, Driffield, Carey u. Wright (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 1196; *Engl. Pat.* 25023 (1893); *J. B.* **1895**, 755) ist es sogar vorteilhaft, das zu verwendende Cl vorher zu kühlen (und zu trocknen). Das Cl ist ferner von HCl und CO_2 möglichst zu befreien, da ein Gehalt an diesen Gasen oder ein Gehalt des $Ca(OH)_2$ an $CaCO_3$ die B. von $CaCl_2$ bedingt, nach $4Cl + CaCO_3 = CaCl_2 + Cl_2O + CO_2$. Göpner. — Ueber die bei der Darst. innezuhaltende Temp. vgl. auch bei c).

b) *Theorie der Bildung und Konstitution.* α) *Gehalt an $Ca(OCl)_2$.* — Die ältesten Forscher betrachteten den Chlorkalk als das Ca-Salz der HClO, bzw., da die in ihm enthaltene Menge von aktivem Cl eine für diese Formel zu geringe war, als ein Gemisch dieses Salzes mit $CaCl_2$, entstanden etwa nach: $2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$. Vgl. Berzelius; Balard (*Ann. Chim. Phys.* [2] **57**, (1834) 225); Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* **26**, (1824) 163). Da diese Formel aber den stets vorhandenen Gehalt an unverändertem $Ca(OH)_2$ nicht erklärt, so faßten Fresenius u. F. Rose den Chlorkalk als ein Gemisch von $Ca(OCl)_2$ und basischem Calciumchlorid auf, entstanden nach: $4Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2{,}2CaO + 4H_2O$. Diese Formel würde aber nur 32% aktives Cl er-

fordern. Daher wird die Auffassung von FRESENIUS u. ROSE von KRAUT (*Ann.* **221**, (1883) 108) dahin modifiziert, daß er eine Einw. von 4 At. Cl auf 3 At. CaO unter B. gleicher Mol. $CaCl_2$ und $Ca(OCl)_2$ annimmt, während das dritte Mol. CaO sich mit einem dieser Salze zu einer basischen Verb. verbindet. Andererseits hat die alte Chlorkalkformel, welche einen Gehalt von $Ca(OCl)_2$ im Chlorkalk annimmt und daneben primär nur die B. von $CaCl_2$ zuläßt (vgl. oben) in neuerer Zeit wieder Verteidiger gefunden. Nach v. TIESENHOLT (*J. prakt. Chem.* [2] **63**, 30; *C.-B.* **1901**, I, 557), läßt sich nämlich ein Chlorkalk, welcher $Ca(OCl)_2$ enthält nur deshalb nicht darstellen, weil die Rk. $2Ca(OH)_2 + 2Cl \rightleftarrows CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O$ umkehrbar ist. Nach FOERSTER (*J. prakt. Chem.* [2] **63**, 141; *C.-B.* **1901**, I, 874). ist jedoch diese Rk. keine reziproke. v. TIESENHOLT (*J. prakt. Chem.* [2] **65**, 512; *C.-B.* **1902**, II, 327) zeigt, daß wenigstens ein Gemisch von HClO und NaCl an CCl_4 Chlor abgibt, während eine Lsg. von HClO allein dies nicht tut. Schüttelt man Chlorkalk mit A. und $CHCl_3$, so geht Unterchlorigsäureester in das $CHCl_3$, was für die Ggw. freien Hypochlorits sprechen würde. Schließlich verhalte sich ein künstliches Gemisch von $CaCl_2$ mit $Ca(OCl)_2$ genau wie Chlorkalk und gibt durch Einw. von CO_2 bei Ggw. von W. mehr Cl ab, als dem Hypochlorit entspricht. v. TIESENHOLT. Als Beweis für die Richtigkeit seiner Auffassung betrachtet TIESENHOLT (*J. prakt. Chem.* [2] **73**, 301; *J. russ. phys. Ges.* **37**, (1905) 834; *C.-B.* **1906**, I, 320) die Tatsache, daß sich Chlorkalk durch Schlämmen mit CCl_4 in zwei Pulver von verschiedener D. und verschiedenem Gehalt an aktivem Cl zerlegen lasse. Auch die Entwicklung von Cl aus Chlorkalk wie aus Gemischen von $CaCl_2$ mit $Ca(OCl)_2$ spräche dafür. — Demgegenüber betont DITZ (*Z. angew. Chem.* **15**, 749; *C.-B.* **1902**, II, 687), daß TIESENHOLT's Auffassung nicht die Erscheinungen der W.-Abgabe (vgl. S. 271) erkläre; nach TIESENHOLT dürfte der Chlorkalk unter 180° überhaupt kein W. verlieren. Auch TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **34**, II, 254; *C.-B.* **1904**, II, 1531), sieht wiederum im Chlorkalk ein wahres Hypochlorit. Nach ihm erfolgt die B. des Chlorkalks nur unter Mitwirkung von O, und zwar in den Phasen: I. $4Cl + 2H_2O = 4HCl + O_2$. II. $CaOH_2O + O_2 = CaO_2H_2O_2$. III. $CaO_2H_2O_2 + 2HCl = CaO_2Cl_2 + 2H_2O$. Eine Bestätigung der Auffassung des Chlorkalks als $Ca(OCl)_2,H_2O$ sieht er in dem quantitativen Verlauf der Rk.: $Ca(OCl)_2 + Hg = CaO_2 + HgCl_2$. Nach DITZ (*Z. angew. Chem.* **18**, 1690; *C.-B.* **1905**, II, 1776) kann die Rk. mit Hg unmöglich nach TARUGI's Angaben verlaufen; dieselben seien auch sonst irrtümlich und mangelhaft. — Nur der Vollständigkeit halber sei hier die Chlorkalkformel von FRESENIUS u. ROSE, $Ca(OCl)_2,CaCl_2,2CaO,6H_2O$ mit angeführt, welche aus einem teilweise zersetzter oder nicht völlig mit Cl gesättigten Chlorkalk hergeleitet wurde, sowie die Formel von CALVERT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **27**, 121; *Wagners Jahresber.* **1872**, 266), $Ca(OCl)_2,2CaCl_2$, welche zum Ueberfluß von KOLB (*Compt. rend.* **75**, 1181; *Wagners Jahresber.* **1873**, 278) noch widerlegt wurde. Jedenfalls irrtümliche Auffassung des Chlorkalks auch KOPFER (*Ann.* **177**, (1875) 314; 6. Aufl. dieses Handb. Bd. II, 1, S. 401).

β) Ca(OH.OCl). *Formel von Stahlschmidt.* — Nach STAHLSCHMIDT (*Dingl.* **221**, 243; *J. B.* **1876**, 234) beruht die Chlorkalkbildung auf Ersatz des einen H-Atoms im $Ca(OH)_2$ durch Cl nach: $3Ca(OH)_2 + 4Cl = 2Ca(OH)(OCl) + CaCl_2 + 2H_2O$. Er erhielt in der Tat bei Anwendung trockener Materialien die ber. 39% wirksames Cl; daß dieser Gehalt bei der fabrikatorischen Darst. höher ist, erklärt er aus einem Feuchtigkeitsgehalt der angewandten Ausgangsmaterialien, da H_2O die Verb. Ca(OH)(OCl) unter B. von $Ca(OCl)_2$ und $Ca(OH)_2$ zerlege, welches letztere dann von neuem reagiere. Die Einwände gegen die STAHLSCHMIDT'sche Formel, von denen besonders diejenigen von LUNGE u. SCHÄPPI (*Dingl.* **237** (1880) 63) beweiskräftig erscheinen, versucht DREYFUSS (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 600; *J. B.* **1884**, 331) zu entkräften. ODLING's Beobachtung, daß sich mittels A. kein $CaCl_2$ aus dem Chlorkalk ausziehen lasse, sei durchaus unrichtig. Die Beobachtung von LUNGE u. SCHÄPPI, daß durch CO_2 fast die Gesamtmenge des Cl aus dem Chlorkalk ausgetrieben werde, was mit der Annahme der Ggw. von $CaCl_2$ unvereinbar sei, werde dadurch bedeutungslos, daß ein Gemenge von CO_2 und Unterchlorigsäuregas, wie DREYFUSS fand, $CaCl_2$ völlig unter B. von $CaCO_3$ und Cl zersetze. Schließlich zersetzte er den Chlorkalk durch NH_3 unter Zugabe von A. und ermittelte den als $CaCl_2$ in Lsg.

gegangenen Teil, welcher genau die Hälfte des im Chlorkalk enthaltenen Ca enthielt. (Vgl. dagegen O'Shea (*Monit. scientif.* [3] **14**, 77; *J. B.* **1884**, 1735.) Er schließt daraus, daß das $Ca(OH)_2$ einen integrierenden Bestandteil des Chlorkalks ausmache und definiert seine B. nach der Gleichung: $3Ca(OH)_2 + 4Cl = 2Ca(OCl,OH) + CaCl_2 + 2H_2O$. — Nach Lunge u. Schoch (*Ber.* **20**, (1887) 1474) sind jedoch die experimentellen Resultate von Dreyfuss durchweg unrichtig.

γ) Ca(OCl)Cl. *Formel von Odling.* — Diese Formel von Odling (*Manual* 1, 56) läßt den Gehalt an $Ca(OH)_2$ und H_2O unberücksichtigt. Auch die dem Chlorkalk ganz ähnlichen Eigenschaften des „Bleichlithion" (Bd. II, 1, S. 256) sprechen gegen die Odling'sche Formel, da sich dieselbe nicht mit einem einwertigen Element vereinen läßt. Die Zers. durch CO_2 vermag gleichfalls besser erklärt zu werden, wenn man die Ggw. von $Ca(OCl)_2$ annimmt. Kraut (*Ann.* **214**, 354); vgl. jedoch Bd. II, 1, S. 257. — Diese Formel erklärt dennoch das Verhalten des Chlorkalks, z. B. beim Erhitzen und gegen CO_2 (vgl. unten, *Chemisches Verhalten*) ziemlich gut, so daß sie noch jetzt vielfach als die richtige angenommen wird. Für dieselbe sprechen sich u. a. aus: Limpach (*Arch. Pharm.* [3] **8**, 232; *J. B.* **1876**, 235). Lunge u. Naef (*Ann.* **219**, 129; *Dingl.* **248**, 337; *J. B.* **1883**, 281, gegen Kraut), sowie Lunge auch an anderen Stellen in seinen hier zitierten Arbeiten. O'Shea (*J. Chem. Soc.* **43**, 410); *J. B.* **1883**, 283; *Monit. scientif.* [3] **14**, 77; *J. B.* **1884**, 1735). Schwarz (*Z. angew. Chem.* **20**, 238; *C.-B.* **1907**, I, 696).

δ) *Formel von Ditz.* — Nach Ditz (*Chem. Ztg.* **1898**, 7; *C.-B.* **1898**, I, 309) ist der Prozeß der Chlorkalkbildung kein einheitlicher. Es bildet sich zunächst ein intermediäres Prod. CaO,Ca(OCl)Cl, nach: $2Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO,Ca(OCl)Cl + 2H_2O$, welches mit dem gleichzeitig entstehenden W. reagiert nach: $CaO,Ca(OCl)Cl + H_2O = Ca(OH)_2 + Ca(OCl)Cl$, worauf dann das entstandene $Ca(OH)_2$ wiederum mit Cl das Zwischenprodukt CaO, Ca(OCl)Cl bilden kann, das abermals mit dem dabei entstehenden W. Ca(OCl)Cl liefert. Tritt dann ein drittes Mol. Cl in Rk., so ist die Zus. des entstehenden Prod. 2Ca(OCl)Cl,CaO,Ca(OCl)Cl, und mit jedem neu einwirkenden Cl-Mol. wächst der Komplex um ein Glied CaO,Ca(OCl)Cl, das dann aber weiterhin mit W. zu Ca(OCl)Cl zerfällt. Schließlich kann z. B. auf 14 Mol. Ca(OCl)Cl ein Mol. CaO,Ca(OCl)Cl vorhanden sein. Demnach ist also das $Ca(OH)_2$, welches bei der Analyse im Chlorkalk gefunden wird nicht als solches, sondern in Form einer durch W. zersetzbaren Verb. vorhanden. — In der Tat kann man unter bestimmten Bedingungen Chlorkalk erhalten, welcher den einzelnen Reaktionsphasen entspricht. Einen solchen der Zus. $CaO,Ca(OCl)Cl.2H_2O$ erhält man durch Chlorieren von $Ca(OH)_2$ bei —10° bis —20°. Ein Prod. der Zus. $2Ca(OCl)Cl, CaO,Ca(OCl)Cl,4H_2O$ beim Chlorieren von völlig trockenem $Ca(OH)_2$ bei gewöhnlicher Temp.; ein solches der Zus. $6Ca(OCl)Cl,CaO,Ca(OCl)Cl,8H_2O$ entstand beim Chlorieren von $Ca(OH)_2$ in einem schnellen Chlorstrome ohne vorherige Trocknung und noch reichere Chlorkalke bis zu Gehalten von 48.74 % Cl, welche den Formeln $(2n-2)Ca(OCl)Cl.CaO,Ca(OCl)Cl,2nH_2O$ entsprachen, entstanden durch Behandlung von völlig gesättigtem Chlorkalk mit etwas W. und erneutes Chlorieren (gegen Lunge u. Schäppi). Ditz (*Z. angew. Chem.* **14**, 3, 25; *C.-B.* **1901**, I, 247, 295). Ueber Bestätigung dieser Ansicht durch das Verhalten beim Erhitzen und Entwässern vgl. S. 271.

ε) $Cl_2=Ca=(OH)_2$. *Formel von* Mijers. — Aus den unten erwähnten Dissoziationsversuchen glaubt Mijers (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **11**, 76; *J. B.* **1892**, 701) auf diese Formel, welche vierwertiges Ca voraussetzt, schließen zu dürfen.

ζ) *Weiteres über den Mechanismus der Chlorkalkbildung.* — Vgl. oben. Da völlig trockenes $Ca(OH)_2$ mit völlig trockenem Cl nicht reagiert, somit also die Ggw. von etwas W. für die Chlorkalkbildung erforderlich ist, so ist vielleicht als erste Phase derselben die Rk. $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$ anzunehmen. Es wird dann primär HCl mit $Ca(OH)_2$ reagieren, u. a. unter B. von $CaCl_2$ und Calciumoxychlorid; dann erst wird die Einw.

von HOCl teils auf $Ca(OH)_2$, teils auf $CaCl_2$, teils auf Calciumoxychlorid erfolgen. Die Ggw. von Calciumoxychlorid läßt sich auch im fertigen Chlorkalk nachweisen, auch zeigten bereits LUNGE u. NÄF, daß $CaCl_2$ von Cl_2O bei gewöhnlicher Temp. angegriffen wird, so daß das anfänglich durch HCl gebildete $CaCl_2$ später sehr wohl weiter verwandelt werden kann. WINTELER (*Z. angew. Chem.* **15**, 773; *Z. anorg. Chem.* **33**, 161; *C.-B.* **1902**, II, 688). — Da, wie betont, die Ggw. von W. zur B. des Chlorkalks als notwendig bewiesen ist, so findet nach SCHWARZ (*Z. angew. Chem.* **20**, 138; *C.-B.* **1907**, I, 696) zuerst B. von HCl und HOCl statt, welche durch CaO neutralisiert werden; deshalb befinden sich $CaCl_2$ und $Ca(OCl)_2$ in äquivalenter Menge im Chlorkalk. Ist das CaO verbraucht, so zersetzt überschüssige HCl das $Ca(OCl)_2$, weshalb technisch stets noch ein Gehalt an $Ca(OH)_2$ belassen wird. Das dem technischen Prod. anhaftende überschüssige $CaCl_2$ kann aus Hypochlorit entstanden sein, oder auch aus dem HCl, welches durch das Cl als Verunreinigung eingeführt wird. Hiergegen: DITZ (*Z. angew. Chem.* **20**, 754; *C.-B.* **1907**, II, 18).

c) *Der Chlorgehalt des Chlorkalks.* — Derselbe ist je nach der Darst.-Weise wechselnd. Bereits MORIN, WELTER (*Ann. Chim. Phys.* **7**, (1818) 283) und DALTON (*Ann. Phil.* **1**, (1813) 15; **2**, (1813) 6; *Phil. Mag.* **65**, (1825) 126) fanden, daß 1 Mol. $Ca(OH)_2$ höchstens 1 Mol. Chlor aufzunehmen vermag. Alte Angaben über die Höhe der Chloraufnahme vgl. HOUTON-LABILLIARDIÈRE (*J. Chim. méd.* **1**, (1825) 501); URE (*Quart. Journ. of sci.* **13**, 1); TSCHINGIANJANTZ, REIMER u. FRICKE (*Dingl.* **192**, 297; *Wagners Jahresber.* **1869**, 208). EBELL (bei GÖPNER) erhielt als Maximum bei sechsmaligem Zerreiben des Chlorkalks und 15-stündiges Behandeln im Chlorgase ein Prod. mit 39.72 % aktivem Chlor; unter Anwendung von feuchtem, warmem Cl jedoch erhielt bereits GÖPNER (*Dingl.* **209**, 204; *Wagners Jahresber.* **1873**, 275) ein Material mit 40.2 bis 42.84 % aktivem Chlor. Dies wird bestätigt durch OPL (*Dingl.* **215**, 232; *C.-B.* **1875**, 328, 346): Leitet man feuchtes Cl zu $Ca(OH)_2$, welches auf 100 T. CaO 35.74 T. H_2O (statt theor. 32.14 H_2O) enthält und welches eine 105 mm dicke Schicht bildet, so zeigen sich nach Beendigung der Absorption die äußeren Schichten wasserreicher als zuvor, während aus den mittleren Schichten durch die bei der Chloraufnahme entwickelte Wärme W. verdampft ist. Es befinden sich auf 100 T. CaO

in der Schicht:	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.	Nr. 4.	Nr. 5.
T. Cl als aktives Cl:	100	107.2	94.5	100.5	88.1
T. H_2O:	54.9	46.5	30.3	35.4	31.4

Bei diesem Versuch wurde das $Ca(OH)_2$ durch Kühlwasser auf 18° erhalten. Bei einem zweiten Versuch stand die M. in W. von 44°, wobei auf 100 T. CaO nach der Absorption vorhanden waren:

T. Cl als aktives Cl:	107	92.2	92.4	84.5	85.8
T. H_2O:	77	48.5	46.7	33.4	36.2

Ueber von DITZ erhaltene noch reichere Chlorkalke vgl. b, δ). Daselbst, sowie bei a) auch über den Einfluß der Temp. auf den Gehalt des Endproduktes an aktivem Chlor. Werte von LUNGE u. SCHÄPPI stimmen mit den Angaben von DITZ nicht völlig überein. Dieselben konnten nämlich bei —17° nur einen Chlorkalk von 2.3 % aktivem Cl erhalten; das Maximum der Einw. liegt jedenfalls zwischen 30° und 50°, wo Prodd. mit mehr als 40 % aktives Cl erhalten wurden; bei 90° dargestellter Chlorkalk enthielt nur noch 4.26 % aktives Chlor. LUNGE u. SCHÄPPI.

Beschleunigung der Chloraufnahme findet statt, wenn das $Ca(OH)_2$ mit $^1/_{20}$ T. NaCl vermischt wird, LABARRACQUE (*J. Chim. méd.* **2**, (1826) 165); ebenso wirken beschleunigend $BaCl_2$, KCl, $CaSO_4$, $BaSO_4$, Na_2SO_4 und selbst CaO, indem durch diese Beimengungen die Verteilung vermehrt wird. MUSPRATT. — Umgekehrt absorbieren Gemenge von $Ca(OH)_2$ mit $CaCl_2$ das Cl nicht oder doch sehr viel langsamer; nach RICHTERS u. JUNCKER liegt der Grund darin, daß das $CaCl_2$ dem $Ca(OH)_2$ die zur B. von Chlorkalk nötige Menge von überschüssigem W. entzieht; ist dieser W.-Gehalt größer, so nehmen derartige Gemenge, ebenso wie basisches Calciumchlorid, Cl auf. Bei 100° getrocknetes basisches Calciumchlorid, welches 42 % CaO enthielt, absorbierte 12.35 T. Cl, d. h. auf 100 T. CaO 8.10 T. Cl. Zwischen Papier getrocknete Proben nahmen dagegen auf 100 T. CaO 82.3 bis 88.9 T. Cl auf. GÖPNER.

Vermischt man $Ca(OH)_2$ mit bei 160° bis 180° getrocknetem $CaCl_2$, so wird das Absorptionsvermögen für Cl schon bei einem Gehalt von 2 bis 5% $CaCl_2$ ganz oder fast ganz aufgehoben; auch feuchtes Cl wirkt dann nicht mehr. RICHTERS u. JUNKER (*Dingl.* **211**, 31; **212**, 339; *Wagners Jahresber.* **1874**, 333, 339). Dagegen: KNAPP (*Dingl.* **211**, 461; *Wagners Jahresber.* **1874**, 334). — Trocknet man die Verb. $3CaO,CaCl_2,15H_2O$ (vgl. S. 252) im Vakuum und behandelt sie dann mit getrocknetem Cl, so gibt sie W. ab und bildet ein feuchtes Prod. mit 9.5 bis 12% aktives Chlor. BOLLEY (*Schweiz. polyt. Z.* **4**, 54; *Wagners Jahresber.* **1859**, 160). — Nach BOBIERRE (*Compt. rend.* **65**. 803; *Wagners Jahresber.* **1868**, 213) wird während der Absorption des Cl durch das $Ca(OH)_2$ W. frei, was durch DITZ neuerdings bestätigt wurde. SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend.* **65**, 894; *J. B.* **1867**, 909) glaubt das Auftreten von W. nur auf den Gehalt des $Ca(OH)_2$ an überschüssigem W. zurückführen zu dürfen.

Der bessere Chlorkalk des Handels enthält 37 bis 39%, häufig sogar 40% wirksames Chlor, LUNGE (*Dingl.* **186**, 205; *Wagners Jahresber.* **1868**, 221), und weniger als 1% überschüssiges $CaCl_2$. RICHTERS u. JUNCKER.

d) *Chemisches Verhalten.* α) *Selbstzersetzung, Zersetzung an der Luft und beim Erhitzen.* — Beim Aufbewahren zersetzt sich der Chlorkalk freiwillig unter Entwicklung von Sauerstoff. In festverschlossenen Gefäßen findet daher häufig Explosion statt; über solche Explosionen vgl. A. W. HOFMANN (*Ann.* **115**, (1860) 292); KUNHEIM (*Dingl.* **162**, (1861) 158); GRÄFE (*Arch. Pharm.* [2] **108**, (1861) 278); über Explosion einer Flasche mit Chlorkalklösung bei sehr gelinder Wärme: KOEHLER (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **44**, 833; *C.-B.* **1907**, I, 527). Der bei den Explosionen verbleibende Rückstand bildet ein feuchtes, nicht mehr bleichendes Gemenge von $CaCl_2$ und $Ca(ClO_3)_2$. Frisch den Absorptionskammern entnommener Chlorkalk erwärmt sich auch in luftdicht verschlossenen Gefäßen einige Grade über die umgebende Temp., besonders beim Mischen von Schichten mit verschiedenem Wassergehalt; vgl. a), S. 266, OPL. — Bewahrt man den Chlorkalk einige Wintermonate lang in einem mit Gasableitungsrohr verschlossenen Gefäß im Lichte oder im Dunkeln auf, so entwickelt er nur kleine Mengen Sauerstoff. DULLO (*Polyt. Centr.* **1865**, 1020; *Wagners Jahresber.* **1865**, 253). Der Gehalt an aktivem Cl sinkt in 7½ Monaten um 3.3 bis 6.1%, und zwar im Sommer schneller als im Winter. PATTINSON (*Chem. N.* **29**, 143; *Wagners Jahresber.* **1874**, 353); vgl. auch RICHTERS u. JUNCKER. Derselbe verliert bei einjährigem Lagern in Fässern oder Flaschen bei einer Temp. von nicht über 12° weniger als 1% des Gesamtchlors und 2 bis 3% des wirksamen Chlors. PATTINSON (*J. Soc. Chem. Ind* **5**, 587; *J. B* **1886**, 2060). Mit dem Fortschreiten der Zeit und Erhöhung der Temp. nimmt der Gehalt an aktivem Cl ab, doch bleibt dann der Gesamtgehalt an Cl konstant. PATTINSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, 188; *J. B.* **1888**, 2689). — Ueber konz. H_2SO_4 verliert käuflicher Chlorkalk in einem Tage 17%, in acht Tagen 21.2% an Gewicht. Solcher mit 15.27% H_2O enthielt nach dem Trocknen über H_2SO_4 nur noch 10.93% H_2O. GÖPNER. Ein Chlorkalk mit 45.16% CaO, 38.77% Cl und 16.07% H_2O verlor in je drei Tagen über konz. H_2SO_4 4.8%, 4.0% und 1.2%, im ganzen 10% an Gewicht. davon waren 3.94% Cl und 6.06% H_2O; der Rückstand enthielt demgemäß 51.85% CaO, 38.70% Cl und 9.45% H_2O. OPL. [Die Angabe von KOLB, daß Chlorkalk an wasserentziehende Mittel kein W. abgebe, ist wohl unrichtig]. — Im Sonnenlichte zersetzt sich Chlorkalk wie beim Erwärmen, jedoch langsamer. Ueber konz. H_2SO_4 erleidet er im Sonnenlichte die gleiche Zers. wie im Dunkeln; setzt man ihn an feuchter Luft sechs Tage lang der Sonne aus, so riecht er nach Ozon, nimmt 22% H_2O auf und enthält 2% $CaCl_2$ neben Spuren von Hypochlorit und Chlorat. Setzt man ihn in dünner Schicht gleichzeitig dem zerstreuten Tageslichte, der Feuchtigkeit und dem CO_2 (der Luft?) aus, so entwickelt er Cl und O ohne HOCl zu bilden und färbt sich rosenrot. OPL. Die auch beim Erwärmen von Chlorkalk auf 50° oder beim Durchleiten von CO_2 auftretende Rosafärbung, welche früher auf Spuren von Mn und B. von $Ca(MnO_4)_2$ zurückgeführt wurde, soll nach TARUGI (*Gazz. chim ital.* **34**, II, 466; *C.-B.* **1905**, I, 584) durch Ggw. von Fe und B. von Calciumferrat veranlaßt werden.

Beim Erhitzen verwandelt sich der Chlorkalk unter Entwicklung von O und zuweilen auch von Cl in ein Gemisch von $CaCl_2$ und $Ca(ClO_3)_2$ und

verliert damit seine Bleichkraft. Diese Zers. tritt bei reichhaltigem Chlorkalk bereits bei 35° bis 40° ein und pflanzt sich, einmal begonnen, durch die ganze M. fort, welche sich dabei erhitzt und teigig wird. Kolb. An gesättigt feuchter Luft entweicht bei 38° nur 1% O und kein Cl, über konz. H_2SO_4 entweichen bei dieser Temp. 10.8% H_2O und 3.4% Cl. Beim Erhitzen im Wasserbade erwärmt sich der Chlorkalk über die Temp. des Bades und verliert dabei 11.7% Cl, bei 200° verliert er O und Cl, ohne daß sich merkliche Mengen von $Ca(ClO_3)_2$ bilden. Opl. Die sich beim trockenen Erhitzen infolge von Dissoziation entwickelnden Gase werden wieder absorbiert, wenn nicht über 64° erhitzt worden war; bei ca. 70° ist die Dissoziation schneller und die nachherige Wiedervereinigung unvollständig; bei 100° wird der Gasdruck sehr groß und vermehrt sich noch während des Abkühlens. HOCl wird hierbei in sehr geringer Menge gebildet. Die Umsetzung soll ausgedrückt werden können durch die Formel: $14Cl_2Ca(OH)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 11CaCl_2 + 2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 + 3O_2 + 12H_2O$. Mijers (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **11**, 76; *J. B.* **1892**, 701). Mijers bestreitet, daß die von Lunge durch Ueberleiten von Cl_2O über $Ca(OH)_2$ erhaltene Substanz mit Chlorkalk identisch sei, da sie schon bei 10° zerfalle. Lunge (*Z. anorg. Chem.* 2, 311; *J. B.* **1892**, 702) erklärt diesen niedrigeren Zersetzungspunkt dadurch, daß das im Chlorkalk vorhandene überschüssige $Ca(OH)_2$ zur Verminderung der Dampfspannung beitrage. Zur Diskussion hierüber: Mijers (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 186); Lunge (*Z. anorg. Chem.* **3**, 351; *J. B.* **1893**, 464). — Ein Chlorkalk, welcher genau nach der Formel $2Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO.Ca(OCl)Cl + 2H_2O$ dargestellt wurde, verliert über H_2SO_4 sowie bei 90° die Hälfte des H_2O, ohne daß Cl entweicht. Erhitzt man ihn weiter, so zers. er sich bei 130 bis 180° unter Aufblähen nach: $CaO.Ca(OCl)Cl,H_2O = CaO.CaCl_2.H_2O + O$, während der Rest des W. erst bei Rotglut fortgeht. Enthält der Chlorkalk aber mehr Cl, als obiger Formel entspricht, so verliert er gleichzeitig mit dem W. auch Cl, wobei eine Reihe verschiedener Rkk. nebeneinander laufen. Ditz (*Z. angew. Chem.* **14**, 25, 49; *C.-B.* **1901**, I, 295, 362). Der Komplex $CaO,Ca(OCl)Cl,H_2O$ ist also bis 100° beständig, während sich derjenige $Ca(OCl)Cl,H_2O$ beim Erwärmen wieder in den intermediären ersteren zurückverwandelt. Uebrigens wird dieser erstere, im Gegensatz zum letzteren, durch völlig trockenes CO_2 auch bei 50 bis 70° nicht zersetzt. Ditz (*Z. angew. Chem.* **14**, 105; *C.-B.* **1901**, I, 498).

An der Luft riecht der Chlorkalk schwach nach HClO. Obgleich er weniger hygroskopisch ist, als ein Gemenge von $Ca(OH)_2$ und $CaCl_2$. Richters u. Juncker, zieht er doch schnell W. an und erwärmt sich hierbei. Opl. Er zerfließt schließlich unter allmählicher Entwicklung von O zu einer nicht bleichenden, $CaCl_2$ enthaltenden Flüssigkeit. Morin.

β) Andere Reaktionen des festen Chlorkalks. — Läßt man aus einer engen Röhre einen kräftigen Strom von H_2S auf ein Stück Chlorkalk strömen, so erwärmt sich dasselbe sehr stark. Phipson (*Compt. rend.* **86**, 1196; *J. B.* **1878**, 115). — Ein Gemisch gleicher Teile Chlorkalk und Holzkohle erwärmt sich beim Stehen in einem geschlossenen Gefäß und verpufft mit Knall. Thümmel (*Dingl.* **145**, 314; *Wagners Jahresber.* **1857**, 108). — CO_2 entwickelt aus dem Chlorkalk fast sämtliches Cl unter B. von $CaCO_3$ und einer Spur $CaCl_2$. Kolb (*Ann. Chim. Phys.* [4] **12**, 266; *Wagners Jahresber.* **1868**, 207). Ist der Chlorkalk sowie das CO_2 völlig trocken, so ist die Einw. selbst nach acht Tagen kaum bemerklich; enthält der Chlorkalk aber 10% H_2O, so entwickelt er im CO_2-Strome Cl und HOCl. Richters u. Juncker (*Dingl.* **211**, 31; *Wagners Jahresber.* **1874**, 325); Ditz. Ueber die Einw. des CO_2 vgl. auch die Formel von Ditz. Der aus Cl_2O und $Ca(OH)_2$ dargestellte synthetische Chlorkalk verhält sich gegen CO_2 nicht wie der gewöhnliche, denn er gibt nicht sämtliches Cl ab, sondern nur soviel, als dem Hypochlorit entspricht, welches in ihm enthalten ist. Schwarz (*Z. angew. Chem.* **20**, 138; *C.-B.* **1907**, I, 696). —

Ueberschüssiges Cl ist in der Kälte wirkungslos. KOLB. Nach BOBIERRE (*Compt. rend.* 65, 803; *J. B.* 1867, 803) sowie nach SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend.* 65, 894; *J. B.* 1867, 909) vermindert überschüssiges Cl den Gehalt an aktivem Chlor. Es entsteht nämlich hierdurch auch in der Kälte Chlorat. WOLTERS (*J. prakt. Chem.* [2] 10, 128; *Wagners Jahresber.* 1874, 342). Ein den Ecken der Absorptionskammern entnommener Chlorkalk, welcher wiederholt lange Zeit der Wirkung des Cl ausgesetzt war, enthielt 31.2 % aktives Cl, 21.9 % Cl in Form von überschüssigem $CaCl_2$, sowie geringe Mengen von $Ca(ClO_3)_2$; auch fanden sich in diesem Chlorkalk Kristalle von $CaCl_2,6H_2O$. Vielleicht war durch die bei der Absorption herrschende Temperaturerhöhung freiwillige Zers. eingetreten. OPL.

Setzt man verd. HNO_3, HCl oder H_2SO_4 zu trockenem Chlorkalk (oder zu dessen filtrierter Lsg.) nur in solcher Menge, daß das freie und gebundene CaO gerade durch die zugesetzte S. abgesättigt wird, so zeigt das Gemisch nur den Geruch nach HOCl, nicht denjenigen nach Cl; dasselbe zeigt auch das Verhalten der HClO gegen Hg, vgl. Bd, I, 2. Destilliert man diese Mischung, so erhält man eine wss. Lsg. von HOCl, welche (bei Anwendung von HNO_3 oder H_2SO_4) eine Lsg. von $AgNO_3$ nicht trübt und 92.5 % der im angewandten Chlorkalk enthaltenen HOCl enthält; ein Teil der HOCl bleibt im Rückstande und einige % entweichen beim Destillieren. KOPFER (*Ann.* 177, (1875) 314). (Vgl. auch bei HOCl, Bd. I, 2). Die gleiche Beobachtung machte bereits SCHORLEMMER (*Ber.* 6, (1873) 1109; 7, (1874) 682). Dagegen erhielt GÖPNER (*Dingl.* 209, 204; *Wagners Jahresber.* 1873, 275) nur Cl, bzw. in einer späteren Untersuchung (*Ber.* 7, 270; *Wagners Jahresber.* 1874, 324) aus einem alten Chlorkalk viel Cl und nur wenig HOCl; WOLTERS (*J. prakt. Chem.* [2] 10, 128; *Wagners Jahresber.* 1874, 342) erhielt HOCl und Cl. Destilliert man gleich nach dem Zusatz der S., so wird HOCl erhalten, wartet man einige Zeit, so entweicht auch Cl, nach längerem Warten entwickelt sich ausschließlich Cl, weil HOCl das Hypochlorit oder das Chlorid unter B. von $Ca(ClO_3)_2$ zersetzt, nach: $CaCl_2 + 6Cl_2O = Ca(ClO_3)_2 + 6Cl_2$. RICHTERS u. JUNCKER. — Wss. 4 %ige H_3PO_4 gibt bei der Destillation mit Chlorkalk nur Chlor. RICHTERS u. JUNCKER. — Vermischt man Chorkalk mit der gleichen Menge getrocknetem $CaCl_2$, so entweichen bei zweitägigem Aufbewahren im Dunkeln bis zu 60 % des vorhandenen Chlors. Auch eine konz., beim Erkalten kristallisierende Lsg. von $CaCl_2$ gibt mit Chlorkalk den Geruch nach Chlor. OPL. — Durch Zusammenpressen eines innigen Gemenges von 60 T. Chlorkalk und 40 T. Na_2SO_4, $10H_2O$ erhält man ein Umsetzungsprodukt, welches NaOCl und $CaSO_4,2H_2O$ enthält und welches sehr beständig ist. BULLIER u. MAQUENNE (*D. R.-P.* 145745 (1901); *C.-B.* 1903, II, 1034).

γ) *Verhalten gegen Wasser und wässrige Lösung.* — Beim Zerreiben mit W. erwärmt sich der Chlorkalk, BOBIERRE, OPL, und verwandelt sich in einen voluminösen, (aus mikroskopischen Nadeln bestehenden, KRAUT) Brei; bei Zusatz größerer Mengen W. entsteht eine Lsg., welche $Ca(OCl)_2$, $CaCl_2$ und $Ca(OH)_2$ enthält, von letzterem soviel, wie der Löslichkeit in der angewandten Menge W. bzw. $CaCl_2$-Lsg. entspricht. Schüttelt man W. längere Zeit mit überschüssigem Chlorkalk, so nimmt es viel größere Mengen von $CaCl_2$ als von $Ca(OCl)_2$ auf. FRESENIUS u. ROSE; KOLB. Als ein Chlorkalk mit 34.3 % aktivem und 34.4 % Gesamtchlor in dieser Weise behandelt wurde, enthielt die Lsg. auf 100 T. aktives 298.5 T. Gesamtchlor, oder auf 44.7 T. Cl_2O 181.6 T. Cl in Form von $CaCl_2$. KOLB. Beim Verreiben des erwähnten Chlorkalk von 50 g mit je 80 g H_2O enthielten auf je ein Mol. $Ca(OCl)_2$: der erste Auszug 4.63, der zweite 1.91, der dritte bis siebente von 0.80 bis 1.04 Mol. $CaCl_2$. Beim ersten Auszug löste sich daher bereits die Gesamtmenge des $CaCl_2$, nicht aber diejenige des $Ca(OCl)_2$. FRESENIUS u. ROSE (*Ann.* 118, 317; *J. B.* 1861, 143); ähnliche Resultate erhielt auch GÖPNER. — Außer durch Lösen von Chlorkalk in W. entstehen Bleichlaugen auch durch Einleiten von Cl in Kalkmilch bis zur nicht völligen Sättigung und Dekantation von unveränderten $Ca(OH)_2$. Ein Mol. $Ca(OH)_2$ nimmt hierbei zwei At. Cl auf.

Bolley (*Schweiz. polyt. Zeitschr.* **4**, 54; *Wagners Jahresber.* **1859**, 160). Die elektrolytisch gewonnenen Bleichlaugen sind von besonders hoher Bleichwirkung, was auf einen Gehalt an freier HOCl zurückgeführt wird. Vgl. hierzu z. B. Förster u. Bischoff (*Z. Elektrochem.* 4, 464; *C.-B.* **1898**, I, 1264); Sieverts (*Z. Elektrochem.* 6, 364; *C.-B.* **1900**, I, 393). Vgl. auch $Ca(OCl)_2$, S. 265. — Die wss. Lsg. ist farblos, besitzt schwachen Geruch nach HOCl und schrumpfenden Geschmack. Gehalt einer Chlorkalklsg. an bleichendem Cl bei verschiedener D.:

$D.^{15}$:	1.0025	1.0050	1.0100	1.0150	1.0200	1.0250	1.0300	1.0350
Gehalt an bleichendem Cl:	1.40	2.71	5.58	8.48	11.41	14.47	17.36	20.44
$D.^{15}$:	1.0400	1.0450	1.0500	1.0550	1.0600	1.0650	1.0700	1.0750
Gehalt an bleichendem Cl:	23.75	26.62	29.60	32.68	35.81	39.10	42.31	45.70
$D.^{15}$:	1.0800	1.0850	1.0900	1.0950	1.1000	1.1050	1.1100	1.1150	1.1155
Gehalt an bleichendem Cl:	49.96	52.27	55.18	58.40	61.50	64.50	68.00	71.50	71.79

Lunge u. Bachofen (*Z. angew. Chem.* **1893**, 326; *J. B.* **1893**, 465). Diese Tabelle wurde aus einer Lsg. hergeleitet, welche in 1 Liter folgenden Gehalt besaß:

Bleichendes Chlor	72.17 g	oder	$CaOCl_2$	129.09 g
Chloridchlor	6.74 g		$CaCl_2$	10.54 g
Chloratchlor	0.13 g		$Ca(ClO_3)_2$	0.38 g
Kalk	65.53 g		$Ca(OH)_2$	4.21 g

Eine solche Zus. entspricht einem guten Chlorkalk des Handels. — *Hydrolyse der Chlorkalklsg.:* Eine Lsg., welche in 10 ccm 0.02162 g aktives Cl enthielt, besaß einen Gehalt von 0.002485 g freier HOCl und 0.0110 g freiem CaO; nach Zusatz von 100 ccm H_2O betrug der Gehalt an HOCl und CaO 0.008697 bzw. 0.0137 g; nach Zusatz weiterer 100 ccm 0.01629 bzw. 0.0140 g. Duyk (*Bull. de l'Assoc. belg. des chim.* **17**, 165; *C.-B.* **1903**, II, 546). — Beim Kochen mit NH_3 zersetzt sich die Lsg. vollständig nach: $3CaOCl_2 + 2NH_3 = 3CaCl_2 + N_2 + 3H_2O$ bzw. nach: $4NH_3 + 3Ca(OCl)_2 = 3CaCl_2 + 2N_2 + 6H_2O$. Kolb; Lunge u. Schoch. — Eine frisch bereitete Lsg. von D. 1.04 entwickelt mit Fe, Sn, Cu, Ni und Co fast reinen O, dagegen mit Al und Mg langsam fast reinen Wasserstoff. White (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, 132; *C.-B.* **1903**, I, 688). — Durch Destillation der wss. Lsg. erhält man nach Wolters (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, 128; *Wagners Jahresber.* **1874**, 342) ein grünes Destillat, welches Cl und $HClO_2$ enthält. Ueber diese Destillation vgl. auch β). — Sonstige Reaktionen des Chlorkalk vgl. Bd. I, 2 bei HClO und bei Hypochlorite.

Alkohol entzieht dem Chlorkalk kein $CaCl_2$, Odling (*Handb.* **1**, 59); zersetzt den Chlorkalk unter Entziehung von $CaCl_2$. Göpner; Dreyfuss. Alkoholisches $CHCl_3$ entzieht dem Chlorkalk einen Teil des Cl in Form von $ClO.C_2H_5$.

E. *Calciumchlorat.* $Ca(ClO_3)_2,2H_2O$. a) *Darstellung.* — 1. Durch Neutralisation von wss. $HClO_3$ mit $CaCO_3$. Wächter (*J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 323; *Berzel. J. B.* **24**, 165). Auch nach dem Verfahren von Thompson zur Darst. von $Ba(ClO_3)_2$, S. 66. — 2. Durch Einleiten von Cl in sd. Kalkmilch. Calvert (*Chem. Soc. Quart. J.* **3**, 106; *J. B.* **1850**, 273). Die Ausbeute wächst mit der Temp. Lunge (*J. Soc. Chem. Ind.* **4**, (1885) 722). Vgl. auch die B. der Alkalichlorate. Die B. beim Einleiten von Cl in wss. $Ca(OH)_2$ erfolgt derart, daß sich zuerst $Ca(OCl)_2$ bildet, welches dann mit Cl weiter reagiert nach: $Ca(OCl)_2 + 4Cl + 2H_2O = CaCl_2 + 4HOCl$, sodann nach $2Ca(OCl)_2 + 4HOCl = CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 4Cl + 2H_2O$. Lunge u. Landolt (*Dingl.* **259**, 47; *J. B.* **1886**, 1282); Foerster u. Jorre (*J. prakt. Chem.* [2] **59**, 53; *C.-B.* **1899**, I, 514). — Vgl. hierzu J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **59**, 244; *C.-B.* **1899**, I, 816). Erhitzt man Chlorkalklösung fünf Stunden lang bis nahe zum Kochen und kocht sodann noch zwei Stunden, so ist nur 1/4 des ursprünglich vorhandenen Cl zur Chloratbildung verbraucht worden; es findet nämlich ein mit der Vollendung der Reaktion steigender Verlust an O statt. Dieser kann vermieden werden, wenn die Chlorkalklsg. mit Cl gesättigt und bei 40° erhitzt wird, wobei ein fortdauerndes Einleiten von Cl unnötig ist. Die Umwand-

lung erfolgt alsdann nach: $Ca(OCl)_2 + 4Cl + 2H_2O = CaCl_2 + 4HOCl$ und nach: $2Ca(OCl)_2 + 4HOCl = CaCl_2 + Ca(Cl_3O)_2 + 4Cl + 2H_2O$. LUNGE u. LANDOLT. — 3. Man suspendiert unreines (natürliches) Calciumborat fein pulverisiert in W. (275 g auf 1 l) und leitet bei 60 bis 80° Cl ein: $3(Ca_2B_4O_8.3H_2O) + 6Cl_2 + 9H_2O = 12H_3BO_3 + 5CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2$. Die H_3BO_3 scheidet sich beim Abkühlen auf 15° aus der Lsg. aus. MOORE (*D. R.-P.* 118073 (1900); *C.-B.* **1901**, I, 547). — 4. Elektrolytisch. Vgl. auch Alkalichlorate. BLUMENBERG (*D. R.-P.* 80395 (1894); *J. B.* 1895, 726) empfahl die Elektrolyse einer Lsg. von $CaCl_2$ mit getrennten Elektrodenräumen und Zurückführen des Cl zur negativen Elektrode. Auch ohne Diaphragma ist die Stromausbeute in neutralen Lsgg. von $CaCl_2$ eine viel bessere als in äquivalenten alkal. Lsgg. von KCl, wahrscheinlich, weil eine an der Kathode entstehende, sehr dünne Schicht von $Ca(OH)_2$ als Diaphragma wirkt. Freies Cl entweicht nur in geringer Menge, der Hauptteil wird als Hypochlorit zurückgehalten; in neutraler Lsg. ist die B. von Perchlorat nicht unerheblich. Bei gewöhnlicher Temp. nimmt die Stromausbeute mit der Stromdichte wie mit der Konzentration des Elektrolyten stark ab; die Konzentration der $CaCl_2$-Lsg. soll mindestens 10%ig sein, die Anodenstromdichte etwa 10 Amp. qdm., die Kathodenstromdichte etwa doppelt so groß. Der Elektrolyt ist auf 50° zu erwärmen, was die z. T. schädliche B. des $Ca(OH)_2$-Diaphragmas zurückdrängt. BISCHOFF u. FOERSTER (*Z. Elektrochem.* **4**, 464; *C.-B.* **1898**, I, 1264). Vgl. unten, TUCKER u. MOODY. Ganz ähnliche Resultate erhielt OETTEL (*Z. Elektrochem.* 5, 1; *C.-B.* **1898**, II, 469). Er beobachtete außerdem noch den störenden Einfluß der Ggw. von Oxyden des Cu, Fe, Pb und Ni auf den Gang der Elektrolyse, sowie den nützlichen Einfluß eines Oxychlorides, welches sich nach dem Erkalten der Elektrolytlsg. ausscheidet. Er ist der Ansicht, daß neben der Chloratbildung über das Hypochlorit noch direkte Chloratbildung durch unmittelbare Vereinigung von Cl und O an der Anode stattfindet, und daß in neutraler Lsg. die erste, in stark alkalischer Lsg. die letzte Rk. überwiegt. Ein Zusatz von etwas Chlorkalk zum Elektrolyten ist vorteilhaft wegen B. eines schützenden Ueberzuges an der Kathode, welcher Reduktionswirkungen verhindert, und wegen B. von freier HOCl an der Anode, welche durch kräftige Oxydationswirkung die Ausbeute erhöht. LANDOLT (*D. R.-P.* 159747 (1904); *C.-B.* **1905**, I, 1120). Die Chloratbildung wird erheblich gefördert durch Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ oder anderen Sauerstoffüberträgern, auch durch Zusatz von NaOH; sie wird dagegen gehindert durch NH_4VO_3 oder Säure. Sie verläuft kontinuierlich und nimmt erst nach längerer Zeit an Geschwindigkeit ab. Am empfehlenswertesten ist ein Abstand der Platinelektroden von 10 cm, eine Temp. von 80° und eine Stromstärke von 8 Amp.; die $CaCl_2$-Lsg. wird 20%ig gewählt, obwohl eine 30%ige noch bessere Ausbeuten ergibt. TUCKER u. MOODY (*J. Soc. Chem. Ind.* **19**, 977; *C.-B.* **1901**, I, 138).

b) *Eigenschaften.* — Verdunstet man die Lsg. von $CaCO_3$ in wss. $HClO_3$ über konz. H_2SO_4, so erhält man Kristalle des monoklinen Systems, die an der Luft schnell zerfließen. Sie schmelzen bei schnellem Erhitzen auf etwas über 100° (teilweise schon unter 100°, MYLIUS u. FUNK) in ihrem Kristallwasser. Bei langsamem Erhitzen verlieren sie 14.1% H_2O; der wasserfreie Rückstand schmilzt bei niedrigerer Temp. als $Ba(ClO_3)_2$ unter Entw. von O und hinterläßt alkal. reagierendes $CaCl_2$. WÄCHTER. Entwickelt bei langsamer Zers. ca. 0.6, bei heftiger ca. 2% seines Chlorgehaltes, gleichgültig, ob die Zers. bei 4 oder bei 760 mm stattfindet. Die langsame Zers. vollzieht sich einerseits nach: $2Ca(ClO_3)_2 = 2CaCl_2 + 6O_2$, andererseits nach: $2Ca(ClO_3)_2 = 2CaO + 2Cl_2 + 5O_2$, und zwar nach der ersteren Gleichung in 180 mal größerer Menge, als nach der letzteren. SODEAU (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 209; *J. Chem. Soc.* **79**, 247;

C.-B. **1901**, I, 162). — Die bei 18° gesättigte Lsg. enthält 64 % $Ca(ClO_3)_2$, d. h. 177.8 g auf 100 g W. oder 6.5 Mol. H_2O auf 1 Mol. $Ca(ClO_3)_2$; sie besitzt D. 1.729. Mylius u. Funk. — Löslich in Aceton. Eidmann. Ll. in A., färbt dessen Flamme schön rot. Wächter.

	Berechnet von Kraut.		Wächter.
CaO	56	23.05	23.36
Cl_2O_5	105.9	62.12	
$2H_2O$	36	14.83	14.10
$Ca(ClO_3)_2,2H_2O$	242.9	100.00	

F. *Calciumperchlorat.* — Ueber die elektrolytische B. aus $CaCl_2$-Lsg. vgl. Winteler, bei $Ba(ClO_4)_2$, S. 68. — Die zur Sirupsdicke eingeengte Lsg. erstarrt beim Erkalten zu einer sehr zerfließlichen M., deren alkoholische Lsg. mit rötlicher Flamme verbrennt. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* **46**, (1831) 304). Kristallisiert auch schwierig in sehr zerfließlichen Prismen.

G. *Calciumchlorid-Ammoniak.* a) *und* b). $CaCl_2,2NH_3$ und $CaCl_2,4NH_3$. — Die Exitenz dieser Verbb. folgert Isambert (*Compt. rend.* **66**, 1259; *J. B.* **1868**, 182; *Compt. rend.* **86**, 968; *J. B.* **1878**, 97) einerseits aus dem Verlaufe der Dissoziation von c) andererseits aus thermochemischen Gründen: Die Wärmeentwicklung pro Mol. NH_3 beim Lösen in W. beträgt nämlich bei einem Körper der Zus. $CaCl_2,2NH_3$ 14.03 Kal.; bei einem solchen der Zus. $CaCl_2.4NH_3$ 12.16 Kal.; bei c) schließlich 12.03 Kal. Ueber die Konstanz des Verhältnisses Verbindungs-Wärme zu absoluter Temp. vgl. Matignon (*Compt. rend.* **128**, (1899) 103).

c) $CaCl_2.8NH_3$. — $CaCl_2$ absorbiert NH_3 unter Aufschwellen, wobei es zu einem Pulver zerfällt. Berzelius (*Pogg.* **1**, (1824) 20). Geschmolzenes $CaCl_2$ absorbiert NH_3 anfangs schnell, doch dauert es lange, bis die Absorption beendet ist; dabei zerfallen die Stücke zu einem weißen Pulver. welches das zwanzigfache Vol. einnimmt. H. Rose (*Pogg.* **20**, (1830) 154). — Bei gelindem Erhitzen verliert die Verb. das NH_3 vollständig. Faraday, H. Rose. Die Dissoziationstension beträgt bei 0° 120 mm, bei 46.2° 1551 mm. Isambert; Lamy (*Compt. rend.* **70**, 393; *J. B.* **1870**, 137). — Weinhold (*Progr. d. Gewerbeschule zu Chemnitz, Ostern* **1873**, 34) vermochte durch 24-stündiges Ueberleiten von NH_3 bei 0° nicht 8 Mol. NH_3 zur Absorption zu bringen; 100 T. geschmolzenes $CaCl_2$ absorbierten anstatt 124.15 T. NH_3 nur 117.51 T., wie Weinhold vermutet, weil der in Chemnitz herrschende Barometerstand zu niedrig ist. Das Prod. zeigte bei 0° erst nach 50 bis 85 Minuten einigermaßen konstante Dissoziationsspannung: bei gewöhnlicher Temp. entwickelte es lebhaft NH_3. Beim Erwärmen auf eine bestimmte Temp. wurde die Dissoziationsspannung nur sehr langsam konstant und sank umgekehrt beim Abkühlen nur sehr langsam wieder, so daß für steigende und fallende Tempp. ganz verschiedene Kurven gefunden wurden. — Die Verb. entzündet sich im Chlorgas unter Freiwerden von N und B. von HCl. Faraday. Sie löst sich völlig in W. unter Entwicklung von NH_3. Faraday, H. Rose.

	Berechnet von Weinhold.	Rose.	Weinhold.
$CaCl_2$	44.61	45.67	45.98
$8NH_3$	55.39	54.33	54.02
$CaCl_2,8NH_3$	100.00	100.00	100.00

H. *Calciumchlorid-Hydroxylamin.* — Entsteht ähnlich wie die Ba-Verb., vgl. S. 68, konnte jedoch nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Crismer (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, (1890) 119).

a) $(CaCl_2,5H_2O)_4,NH_2OH$. — Scheidet sich aus dem Filtrat der Verb. c, γ) beim Stehen im Exsikkator aus. — Lange, große Kristalle, nicht hygroskopisch, aber bei Druck zerfließend. Antonow (*J. russ. phys. Ges.* **37**, (1905) 479).

	Berechnet.	Antonow. Gefunden.
Ca	19.15	19.00
Cl	33.86	33.79
NH_2OH	3.95	3.77

b) $2CaCl_2,3NH_2OH,6H_2O$. — 6.51 g frisch geglühtes, reines CaO wird mit 13.02 g NH_2OH,HCl und 15 ccm H_2O erhitzt, mit 10 ccm A. versetzt und sehr schnell in der Hitze filtriert. Beim Erkalten scheiden sich mikrokristallinische Nädelchen aus, die beim Absaugen derart zusammenkleben, daß man sie nicht auswaschen kann. Im Exsikkator zu trocknen. ANTONOW.

	Berechnet.	ANTONOW. Gefunden.
Ca	18.68	18.76
Cl	33.03	34.63
NH_2OH	23.11	23.67

c) $CaCl_2,2NH_2OH$. α) *Wasserfrei.* — Man setzt zum Filtrat von β) bis zur beginnenden Trübung A. hinzu, filtriert und läßt im Exsikkator kristallisieren. Nach langem Stehen bilden sich ziemlich große Kristalle, welche sich mit einem Spatel aussuchen lassen. — Sehr beständig, nicht hygroskopisch; verändert sich auch bei langem Stehen an der Luft nicht. ANTONOW.

	Berechnet.	ANTONOW. Gefunden.
Ca	22.64	22.75
Cl	40.02	39.84
NH_2OH	37.34	36.30

β) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Man behandelt 25 g NH_2OH,HCl mit 10 g CaO und 25 ccm H_2O, fügt 40 bis 60 g in seinem Kristallwasser geschmolzenes $CaCl_2,6H_2O$ hinzu und versetzt mit Alkohol; von der Menge des letzteren ist es abhängig, ob die Kristallisation sofort oder erst nach dem Stehen im Exsikkator beginnt. — Gut ausgebildete, anisotrope Prismen. Die gesättigte Lsg. enthält bei 20° in 100 T. 56.6 % $CaCl_2,2NH_2OH,H_2O$. ANTONOW.

	Berechnet.	ANTONOW. Gefunden.
Ca	20.54	20.50
Cl	36.42	36.58
NH_2OH	33.88	33.41

γ) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Eine Lsg., welche auf 1 T. $CaCl_2$ 2 T. NH_2OH enthält, wird mit einer gesättigten Lsg. von $CaCl_2,6H_2O$ im Exsikkator aufbewahrt. Nach einem Tage kristallisieren mikroskopische Kriställchen, ANTONOW.

	Berechnet.	ANTONOW. Gefunden.
Ca	18.81	19.07
Cl	33.27	33.53
H	4.73	5.01
N	13.17	11.98

d) $2CaCl_2,5NH_2OH,4H_2O$. — Man verfährt wie zur Darst. von b), unterläßt aber den Zusatz von Alkohol. Beim Abkühlen kristallisieren anfangs kleine Nadeln, die aber wieder verschwinden, worauf später anisotrope, prismenförmige Kristalle ausfallen. — Nicht hygroskopisch; zerfällt aber und zerfließt nach einigen Tagen. ANTONOW.

	Berechnet.	ANTONOW. Gefunden.
Ca	30.86	30.48
Cl	17.46	17.47
NH_2OH	36.59	35.99

J. *Calciumchlorid-Hydroxylaminchlorhydrat.* $CaCl_2,3NH_2OH,HCl$. — Man verwendet etwas weniger CaO, als zur Darst. der HCl-freien Verbb. angegeben. ANTONOW.

	Berechnet.	Antonow. Gefunden.
Ca	16.25	16.43
Cl	43.11	42.35
NH_2OH	40.22	39.23

K. $2CaSO_4,HCl,3H_2O$. — Man erhitzt eine Lsg. von $CaSO_4$ in HCl in einem Gefäß, welches in eine feine Kapillare ausläuft, auf 116°, so daß die Verdampfung nur unter Ueberdruck stattfinden kann. Der Trockenrückstand kann aufgefaßt werden als $CaSO_4,2H_2O$, in welchem ein Viertel des H_2O durch HCl ersetzt ist. Hannay (*J. Chem. Soc.* **32**, (1877) 401).

	Berechnet.	Hannay. Gefunden.
$CaSO_4$	75.04	74.90
Cl	9.79	9.86
$H_2O + HCl$	24.96	25.10

L. *Calciumfluorid-Calciumchlorid.* $CaFl_2,CaCl_2$. — Die Existenz dieser Verb. ergibt sich aus der Diskussion der Erstarrungskurve verschiedener Mischungen der Komponenten. Die zahlenmäßigen Resultate dieser Untersuchung sind die folgenden:

Gewichts-% $CaCl_2 : CaFl_2$.	Mol.-% $CaCl_2 : CaFl_2$.	Erstarrungsp.	Eutekt. I.	Eutekt. II.	Erstarrungsdauer.
100 : 0	100 : 0	773.9			
96.2 : 3.8	94.7 : 5.3	736.7			
92.6 : 7.4	89.8 : 10.2	702.9	639.6		9
89.3 : 10.7	85.4 : 14.6	676.3	644.4		23
86.2 : 13.8	81.4 : 18.6	648.9	644.4		36
83.3 : 16.7	77.8 : 22.2	658.7	644.4		30
76.9 : 23.1	70.1 : 29.9	701.5	640.3		16
66.7 : 33.3	58.5 : 41.5	745.2	633.7	736.7	
64.5 : 35.5	56.0 : 44.0	750.4	628.0	736.7	
62 5 : 37.5	54.0 : 46.0	772.3		736.7	
58.8 : 41.2	50.1 : 49.9	818.5	622.3	736.7	33
57.1 : 42.9	48.3 : 51.7	847.9		736.7	32
55.6 : 44.4	46.8 : 53.2	870.6	610.3	736.7	31
52.6 : 47.4	43.8 : 56.2	904.4	595.7	736.7	
50.0 : 50.0	41.3 : 58.7	932.7		736.7	28
40.0 : 60.0	31.9 : 68.1	1025.8		736.7	22
30.0 : 70.0	23.2 : 76.8	1119.7		736.7	16

Plato (*Z. physik. Chem.* 58, (1907) 361). — Darst. aus 2 Mol. $CaCl_2$ und 1 Mol. $MnFl_2$ analog der entsprechenden Ba-Verb. (vgl. S. 70); auch in den Eigenschaften dieser gleichend, jedoch leichter zersetzlich durch Wasser. $D.^{18}$ 3.07. Defacqz (*Ann. Chim. Phys.* [8] 1, (1904) 354).

		Defacqz.	
Ca	42.32	43.31	42.53
Fl	20.10		
Cl	37.57	36.00	37.24
$CaFl_2,CaCl_2$	99.99		

Calcium und Brom.

Uebersicht: A. Calciumbromid. a) Basisches. $3CaO,CaBr_2$, S. 277. — b) Normales. $CaBr_2,6H_2O$, S. 278. — B. Polybromide des Calciums, S. 280. — C. Calciumhypobromit, S. 280. — D. Calciumbromat. $Ca(BrO_3)_2,H_2O$, S. 280. — E. Calciumbromid-Ammoniak. $CaBr_2,6NH_3$, S. 281. — F. Calciumfluorid-Calciumbromid. $CaFl_2,CaBr_2$, S. 281.

A. *Calciumbromid.* a) *Basisches.* $3CaO,CaBr_2$. — Durch Kochen von $CaBr_2$ mit Kalkmilch erhielt bereits Löwig feine Nadeln, die durch W. unter Abscheidung von $Ca(OH)_2$ zerlegt wurden; wohl identisch mit β).

α) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Wird erhalten durch Entwässern von β) in einem trockenen Luftstrome unter Ausschluß von CO_2 bei 120°. Hygroskopischer als das höhere Hydrat. Löst sich in 6 Mol. verd. HBr unter Entw. von 95.7 Kal.; Bildungswärme: $CaBr_2$ (fest) + 3CaO (fest) + $3H_2O$ (flüss.) . . . 66.7 Kal.; desgl. wenn auch H_2O (fest) . . . + 62.5 Kal. TASSILY (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 45; auch *Compt. rend.* **119**, (1894) 371; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 931).

	Berechnet.	TASSILY. Gefunden.
H_2O-Verlust bei 120°	35.67	36.12
Br	37.93	37.51

β) *Mit* 16 *Mol.* H_2O. — Man löst in der Hitze 100 g $CaBr_2$ in 75 ccm H_2O und fügt unter Umschütteln in kleinen Anteilen 3 g CaO hinzu. Nachdem man einige Minuten in gelinder Wärme digeriert hat, filtriert man, durch einen Heißwassertrichter unter Ausschluß von CO_2 und wäscht die sich beim Abkühlen ausscheidenden Kristalle mit einer 25 %igen Lsg. von $CaBr_2$. — Schöne Nadeln, die sich zu perlmutterglänzenden Blättchen vereinigen, u. Mk. rechtwinklige Blätter, die das polarisierte Licht drehen. — Lösungswärme in 6 Mol. verd. HBr bei 20°: 63.55 Kal. Bildungswärme: $CaBr_2$ + 3CaO + $16H_2O$ (alles fest) . . . 76.45 Kal.; desgl. H_2O (flüss.) . . . 98.85 Kal. — Wird durch W., A. und Säuren zersetzt. TASSILY.

	Berechnet.	TASSILY. Gefunden.	
Ca	24.39	24.39	24.42
Br	24.39	24.32	24.38

STEFFENS (vgl. Bemerk. von KRAUT, 6. Aufl., Bd. II, S. 923) hatte in der Verb. nur 15 Mol. H_2O gefunden.

b) *Normales.* $CaBr_2,6H_2O$. α) *Bildung und Darstellung.* — Br wirkt auf wasserfreies CaO oder $CaCO_3$ erst bei Glühhitze unter B. von $CaBr_2$ ein. Ueber B. aus $CaCl_2$ und Br vgl. $CaCl_2$, S. 254. — Die Darst. erfolgt aus HBr und CaO, LÖWIG, aus $CaSO_3$ und Br, analog dem $BaBr_2$, WENDLER (*Z. Chem.* **1863**, 291; *Wagners Jahresber.* **1863**, 291); aus Br, P und CaO, wobei 200 T. Br, 16 T. P und 75 T. CaO 230 T. $CaBr_2$ liefern. KLEIN (*Ann.* **128**, 237; *J. B.* **1863**, 155). — Man vermischt Br mit Kalkmilch und NH_3; unter Entw. von N bildet sich $CaBr_2$. STAS (*Atomgew. u. Proport.* 160); MACDONALD (*N. Jahrb. Pharm.* **38**, 322; *C.-B.* **1873**, 170). — Nach: $SBr_6 + 4CaO = 3CaBr_2 + CaSO_4$, indem man die Lsg. von 20 T. S in 240 T. Br in dünne, aus 140 T. gebranntem Marmor bereitete Kalkmilch gießt; man filtriert alsdann, entfernt überschüssiges $Ca(OH)_2$ durch Einleiten von CO_2 und Aufkochen, engt ein, vermischt mit 2 Vol. A. und läßt zur Abscheidung des $CaSO_4$ einige Tage lang stehen; hierauf filtriert man abermals und dampft zur Trockne. FAUST (*Arch. Pharm.* [2] **131**, 216; *J. B.* **1867**, 175).

β) *Eigenschaften.* — Kristallisiert aus der Lsg. schwierig in farblosen, seideglänzenden Nadeln. O. HENRY, BERTHELOT. — *Thermochemisches*: Bildungswärme (Ca,Br_2): 141.25 Kal.; ($Ca,Br_2.6H_2O$): 166.85 Kal.; ($CaBr_2$,aq): 24.51 Kal.; (Ca,Br_2,aq): 165.76 Kal.; ($CaBr_2,6H_2O$): 25.60 Kal. Lösungswärme: $CaBr_2,6H_2O$ in 450 Mol. H_2O: —1.09 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117). Bildungswärme (Ca,Br_2): 151.6 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 102). Lösungswärme von $CaBr_2$ in Wasser: 23.293 Kal.; in Alkohol: 21.471 Kal., PICKERING (*J. Chem. Soc.* **53**, 865; *J. B.* **1888**, 322).

Läßt sich unzersetzt entwässern. — Beim Entwässern des gewöhnlichen Hydrates scheint ein Trihydrat zu entstehen, welches bei 80° bis 81° schmilzt. Bei 180° bis 181° entsteht unter weiterer Wasserabgabe ein Salz

$CaBr_2$,2.5H_2O. Aus wässeriger oder alkoholischer Lsg. waren diese Hydrate nicht zu erhalten. CURTMANN (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 621; *J. B.* **1894**, 569). Vgl. über niedere Hydrate auch γ). — Das Hexahydrat schmilzt bei 38.2°. LUBARSKI (*J. russ. Phys. Ges.* **28**, (1896) 460). Die entwässerte Verb. bildet eine weiße M. von scharfem und bitterem Geschmack, LÖWIG, und besitzt D. 3.32, BÖDEKER, D.^{20} 3.4. RUFF u. PLATO (*Ber.* **35**, (1902) 3616). — Schmp. des entwässerten 485°, RAMSAY u. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] **41**, 360; *J. B.* **1896**, 329); 680°, CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **29**, 489; *J. B.* 1876, 31), 710°, CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **31**, 365; *J. B.* **1877**, 53); 760°. RUFF u. PLATO (*Ber.* **36**, (1903) 2357). Leitet in geschmolzenem Zustande gut die Elektrizität. HAMPE (*Chem. Ztg.* **11**, (1887), Nr. 54 ff.; *Ber.* **21**, (1888) 161 (Ref.)). Verliert beim Schmelzen Brom. LÖWIG. Konz. H_2SO_4 entwickelt HBr, dann Br und SO_2. Zerfließt schnell an der Luft; bei Berührung mit W. tritt Erhitzung ein. LÖWIG.

γ) *Löslichkeit und Lösung.* — Löslich in Aceton. EIDMANN. — 100 T. W. lösen bei

Temp.:	0	20	40	60	105°
T. $CaBr_2$:	125	143	213	278	312

KREMERS (*Pogg.* **103**, 65; *J. B.* 1858, 40). 100 T. der Lsg. enthalten bei:

Temp.:	—22	—14	—7	—6	+8	9	11	20	50°
% $CaBr_2$:	50.3	52.5	52.6	52.6	53.1	55.1	55.7	57.1	62.6

Die Löslichkeitskurve verläuft bis 50° in Form einer Geraden; zwischen 50° und 70° besitzt sie zwei Knickpunkte, welche auf niedere Hydrate hindeuten von 70° bis 170° verläuft sie wieder gerade. ÉTARD (*Ann. Phys. Chim.* [7] **2**, (1894) 535). Ueber das Vorhandensein von Hydraten in verschieden konz. Lsgg., ber. unter Zuhilfenahme der Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigung und Dichte: JONES u. BASSETT (*Am. Chem. J.* **33**, 534; *C.-B.* **1905**, II, 194).

D. der Lsg. von 1 Mol. $CaBr_2$ in 100 Mol. H_2O bei 15° bis 20°: 1.088. MENDELEJEFF (*J. russ. phys. Ges.* [1] **1884**, 184; *Ber.* **17**, (Ref.) 155; *J. B.* **1884**, 117). — D. der Lsg. von

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50 % $CaBr_2$:
1.044	1.089	1.139	1.194	1.252	1.315	1.385	1.461	1.549	1.641

nach Bestimmungen von KREMERS (*Pogg.* **99**, 444; *J. B.* **1857**, 67) ber. von GERLACH (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 285). Vgl. auch unten, JONES u. GETMAN. — Ueber Vol.-Veränderungen der Lsgg.: KREMERS (*Pogg.* **108**, 115; *J. B.* 1859, 48). Ueber die Temp. des Dichtemaximums der Lsgg.: DE COPPET (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1208).

Elektrisches Leitvermögen der Lsg. bei 0°:

v:	0.55	0.66	1.10	2.21	∞
μ:	61.7	68.3	80.9	105.5	218

JONES u. GETMAN (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 385). — Leitfähigkeit bei 25°:

v:	4898	2449	1225	612.3	306.2	153.1	76.54	38.27	14.34	5.74	2.193
μ:	270.2	262.5	256.0	248.8	241.2	230.3	219.8	208.2	191.9	174.4	151.2

JONES u. CHAMBERS (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 89). — Ueber den Temp.-Koeffizienten in wss. Lsg.: JONES u. WEST (*Am. Chem. J.* **34**, 357; *C.-B.* **1906**, I, 4).

Erstarrungspunkt verd. Lsgg. nach JONES u. CHAMBERS (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 89):

Konz. in Mol./l:	0.04355	0.08710	0.12065	0.17422	0.2613	0.3484	0.4355	0.5226
Gefrierpunkt:	—0.228	—0.445	—0.664	—0.904	—1.368	—1.847	—2.397	—2.949

Δ/m in 3.01-n.-Lsg. = 15.61. JONES u. GETMAN (*Z. physik. Chem.* **49**, 385; *C.-B.* **1904**, II, 1088). Ueber die Dampfdruckerniedrigung der Lsgg. vgl. auch TAMMANN (*Wied. Ann.* **24**, (1883) 527 und *Z. physik. Chem.* 2, (1888) 45).

Molekulare elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Lsg.: 17 605 bezogen auf H_2O = 1. JAHN (*Wied. Ann.* **43**, 280; *J. B.* **1891**, 364). Ueber das Refraktionsäquivalent:

Gladstone (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 589). — Nach Jones u. Getman beträgt in einer Lsg. von

Molar. Konz.:	0.261	0.452	0.903	1.506	1.807	2.409	3.011
D^{4}_{25}:	1.04400	1.07536	1.14851	1.24474	1.29232	1.38577	1.48093
Brechungsexponent:	—	1.34106	1.35661	1.37616	1.38581	1.40473	1.42339

δ) *Mit* 3 *Mol.* C_2H_5OH. — Man löst frisch entwässertes $CaBr_2$ in absol. A., wobei starke Erhitzung eintritt, filtriert unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit von stets vorhandenem CaO ab und läßt verdunsten. — Kristallisiert aus sirupöser Lsg. in sehr schönen rhombischen Tafeln ohne scharfe Begrenzung. Sehr hygroskopisch. Beim Erhitzen entsteht in geringer Menge C_2H_5Br. Roques (*J. Pharm. Chim.* [6] 1, (1895) 301).

	Berechnet.	Roques. Gefunden.	
$CaBr_2$	59.17	58.85	59.11
H	5.32	5.50	5.51
C	21.30	20.43	20.56

B. *Polybromide des Calciums.* — Die Existenz einer Verb. $CaBr_4$ in Lsg. ist wahrscheinlich, wie sich aus der Ermittlung der Gefrierpunktsdepression einer Lsg. von $CaBr_2$ bei Zugabe von Br ergibt. Erwärmt man 1 Mol. $CaBr_2$ in trockenem Zustande mit 1 Mol. Br, so entsteht eine rotbraune, fl. M., welche beim Abkühlen zu einem tiefroten Kristallbrei erstarrt; dieser gibt jedoch bereits bei gewöhnl. Temp. so lange Bromdämpfe ab, bis nur $CaBr_2$ zurückbleibt. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* 30, (1902) 113).

C. *Calciumhypobromit.* — Ber. Mengen von $Ca(OH)_2$ und Br hinterlassen beim Verdunsten im Vakuum über KOH nach dem Entweichen des überschüssigen Br eine trockene, hell-zinnoberrote, geruchlose M., welche vielleicht aus einem Gemenge von $Ca(OBr)_2$ und $CaBr_2$ besteht. Diese M. wird mit W. gelb und löst sich teilweise zu einer gelben, bleichenden Fl.; bei Anwendung größerer Mengen W. erhält man einen Rückstand von $Ca(OH)_2$ und eine Lsg., welche $Ca(BrO_3)_2$ neben basischem Calciumbromid enthält. Berzelius (*Pogg.* 16, (1829) 405; 30, (1833) 295). Die zinnoberrote M. zerfließt an der Luft unter Abscheidung von $Ca(OH)_2$ zu einer gelben, stark bleichenden, in geschlossenen Gefäßen haltbaren Flüssigkeit. Balard. — Auch aus Kalkmilch und Br erhält man ein gelbes, bleichendes Filtrat, das beim Verdunsten im Vakuum die gleiche rote M. liefert. Balard. Es entwickelt beim Erhitzen Br, später O; Säuren, sogar CO_2, treiben Br aus. Mit $AgNO_3$ entsteht ein weißer, sich schnell schwärzender Nd., welcher aus AgBr, $AgBrO_3$ und Ag_2O besteht; dabei verliert die Lsg. ihre Bleichkraft. War das gelbe, bleichende Filtrat mit überschüssigem Br versetzt, so daß es schwach danach riecht, so fällt es aus $AgNO_3$-Lsg. AgBr und nur wenig $AgBrO_3$ und behält dabei seine Bleichkraft, die dann unter Entwicklung von O und Fällung von AgBr allmählich verschwindet. Löwig. — Ueber Darst. durch Elektrolyse von $CaBr_2$-Lsgg. vgl. $Ca(BrO_3)_2$.

D. *Calciumbromat.* $Ca(BrO_3)_2,H_2O$. — 1. Aus $HBrO_3$ und CaO oder $CaCO_3$. Löwig. — 2. Durch Elektrolyse von $CaBr_2$-Lsgg. Die Ausbeute bei der Elektrolyse von $CaBr_2$-Lsgg. wird durch Erhöhung der Temp. günstig beeinflußt, solange eine für verschieden konz. Lsgg. verschieden hoch liegende, maximale Grenze nicht überschritten wird; oberhalb dieser Grenze (für 10%-ige Lsgg. bei 75°) nimmt die Reduktion erheblich zu und es wird teilweise Br ausgeschieden. Bei —2° ist in 10%-iger Lsg. infolge Spannungssteigerung der Energieverbrauch ein größerer, die Hypobromitbildung und Reduktion begünstigt, und die Gesamtausbeute daher relativ niedrig. Rauhe Kathodenoberfläche vergrößert die Ausbeute; glatte Kathoden begünstigen dagegen die B. von Hypobromit. Erhöhung der Stromdichte vermindert gleichfalls die Endausbeute und verschiebt das Maximum auf niedrigere Tempp. Ggw. von viel Alkali vergrößert die sich bildende Menge von $Ca(OBr)_2$. Sarghel (*Z. Elektrochem.* 6, 149, 173; *C.-B.* 1899, II, 642).

Große, wasserhelle Tafeln von bitterem, scharfem Geschmack, Löwig; kleine, scharf zugespitzte Säulen. Rammelsberg (*Pogg.* 52, (1841) 98). Monoklin, Marignac (*Ann. Min.* [5] 12, 65; *J. B.* 1857, 125). D. 3.329. Topsöe. — Verliert das W. völlig erst bei 180°; das entwässerte Salz zer-

fällt beim Glühen in $CaBr_2$ und Sauerstoff. Es löst sich in 1.1 T. k. W. zu einer sirupösen Flüssigkeit. RAMMELSBERG. Es vermag keine übersättigten Lsgg. zu bilden. POTILITZIN (*J. russ. phys. Ges.* [1] 25, 73; *C.-B.* 1893, II, 185). — Zeigt Triboluminenszenz. TRAUTZ u. SCHORIGIN (*Z. Elektrochem.* **11**, 306; *C.-B.* **1905**, II, 10).

			RAMMELSBERG.
Ca	40	12.74	12.86
2Br	160	50.96	
6O	96	30.57	
H_2O	18	5.73	5.77
$Ca(BrO_3)_2,H_2O$	314	100.00	

MARIGNAC fand 17.72% CaO; ber. 17.84%.

E. *Calciumbromid-Ammoniak.* $CaBr_2,6NH_3$. — Geschmolzenes und dann gepulvertes $CaBr_2$ absorbiert gasförmiges NH_3 unter anfänglicher Wärmeentwicklung und verwandelt sich dabei in ein voluminöses, weißes Pulver. Die Verb. bildet mit W. eine klare Lsg., die an der Luft $CaCO_3$ abscheidet. — 100 T. wasserfreies $CaBr_2$ nahmen 51.9 T. NH_3 auf; ber. für $CaBr_2,6NH_3$ 51 Teile. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, (1842) 239).

F. *Calciumfluorid-Calciumbromid.* $CaFl_2,CaBr_2$. — Darst. aus 2 Mol. $CaBr_2$ und 1 Mol. $MnFl_2$ und Eigenschaften analog der entsprechenden Ba-Verb. (vgl. S. 74). — D.[18] 3.15. DEFACQZ (*Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 356).

		DEFACQZ.	
Ca	28.77	28.64	28.19
Fl	13.67		
Br	57.55	56.83	56.66
$CaFl_2,CaBr_2$	100.00		

Calcium und Jod.

Uebersicht: A. Calciumjodid. a) Basisches. $3CaO,CaJ_2$, S. 281. — b) Normales. CaJ_2 mit 6 oder 8 Mol. H_2O, S. 282. — B. Calciumpolyjodide, S. 283. — C. Calciumhypojodit, S. 283. — D. Calciumjodat. $Ca(JO_3)_2$, S. 284. — E. Calciumperjodate, S. 285. — F. Calciumjodid-Ammoniak. $CaJ_2,6NH_3$, S. 285. — G. Calciumfluorid-Calciumjodid. $CaFl_2,CaJ_2$, S. 285. — H. Jodtrichlorid-Calciumchlorid. $2JCl_3,CaCl_2,8H_2O$, S. 286. — J. Calciumchlorobromide, S. 286.

A. *Calciumjodid.* a) *Basisches.* $3CaO,CaJ_2$. α) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Man entwässert die Verb. β) durch Stehenlassen im Vakuum über H_2SO_4, jedoch ohne Anwendung von Wärme. Mit der Zeit, besonders am Licht, tritt auch in der Kälte Jodabscheidung ein. — Löst sich in 6 Mol. verd. HJ unter Entwicklung von 96.7 Kal. Bildungswärme $CaJ_2 + 3CaO + 3H_2O$ (fest) .... 64.7 Kal.; desgl. H_2O flüss. .... 68.90 Kal. TASSILY (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 48; *Bull. soc. chim.* [3] 9, (1893) 629).

	Berechnet.	TASSILY. Gefunden.	
Ca	31.00	31.77	
J	49.22	48.31	48.61

β) *Mit* 16 *Mol.* H_2O. — Wird analog dem Oxybromid (vgl. S. 278) dargestellt, nur nimmt man gleiche Gewichtsmengen CaJ_2 und Wasser. — Nadeln von 1 bis 2 mm Länge; longitudinale Auslöschung. — Lösungswärme in 6 Mol. verd. HJ bei 20°: 63.4 Kal.; Bildungswärme $CaJ_2 + 3CaO + 16H_2O$ (fest) .... 79.9 Kal.; desgl. H_2O (flüss.) .... 102.3 Kal. — Färbt sich am Lichte violettrosa. Viel weniger hygroskopisch als CaJ_2. Wird durch W. unter Abscheidung von $Ca(OH)_2$ zersetzt, desgl. auch durch Alkohol. Säuren lösen; ein Tropfen konz. HNO_3 bewirkt in der wss. Lsg. Ausscheidung von Jod. TASSILY.

	Berechnet.	Tassily. Gefunden.
Ca	21.30	21.54
J	33.86	33.07
H_2O	38.40	38.64

b) *Normales.* CaJ_2. *Mit* 6 *oder* 8 *Mol.* H_2O. *α) Darstellung.* — Man verdampft die Lsg. von CaO in HJ bei Luftabschluß zur Trockne. Gay-Lussac (*Gilb.* 49. (1815) 237). — Aus J, P und CaO, (vgl. Bd. II, 1, S. 113, Darst. 2); aus J, Fe und CaO; aus J und $CaSO_3$ oder aus J und CaS (vgl. Darst. von KJ, Bd. II, 1, 113f.). Liès-Bodart u. Jobin (*Ann. Chim. Phys.* [3] **54**, (1858) 363) bereiten CaS durch Glühen von 8 T. $CaSO_4$ mit 3 T. C, verteilen dieses in W., rühren J ein, solange sich die Fl. noch entfärbt, fällen die fremden Oxyde durch Zusatz von etwas Kalkmilch und verdampfen die nach mehrstündigem Stehen filtrierte Fl. bis zur Trockne und zur beginnenden Jodentwicklung. Der Rückstand wird in einem Porzellantiegel geschmolzen, welcher in eine Schicht von Kohle eingesetzt ist, die sich in einem hessischen Tiegel befindet.

β) Eigenschaften. — Breite, perlglänzende Blättchen, die sich leicht pulvern lassen. Liès-Bodart u. Jobin Lange Nadeln, Berthemot (*J. Pharm.* **13**, 416). Tassily. Schmeckt wie $CaCl_2$. Gay-Lussac. — Bei Zutritt der Luft zersetzt es sich beim Schmelzen in CaO und Jod, Gay-Lussac; durch Erhitzen in O läßt es sich vollkommen in CaO überführen. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 105). — Das Hexahydrat schmilzt bei 42°. Lubarski (*J. russ. phys. Ges.* **28**, (1896) 460). Während des Entwässerns scheint sich ein Trihydrat zu bilden, welches unterhalb 100° schmilzt; aus wss. Lsg. war dieses Hydrat nicht zu erhalten, ebensowenig aus alkoholischer. Cutrmann (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 621; *J. B.* **1894**, 569). — Schmp. des wasserfreien 575°, Ramsay u. Eumorfopoulos (*Phil. Mag.* [5] **41**, 360; *J. B.* **1896**, 329); 631°, Carnelley (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 273; **37**, (1880) 125); 740°. Ruff u. Plato (*Ber.* **36**, (1903) 2357). — $D.^{20}$ des wasserfreien 4.9. Ruff u. Plato (*Ber.* **35**, (1902) 3616). — An der Luft zerfließlich. Gay-Lussac. — Löslich in Aceton. Eidmann (*Dissert. Giessen* **1899**; *C.-B.* **1899**, II, 1014).

Thermochemisches. — (Ca, J_2) : 107.65 Kal.; (CaJ_2, aq) : 27.69 Kal.; (Ca, J_2, aq) : 135.34 Kal. J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117). (Ca, J_2) : 118.6 Kal. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 102). — Ca (fest) + J_2 (fest) + $8H_2O$ (flüssig) = $CaJ_2,8H_2O$ + 133.7 Kal. Tassily (*Compt. rend.* **122**, 82; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, 205; *J. B.* **1896**, 70; *Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 118); desgl. wenn J (gasf.): 144.47 Kal. — Lösungswärme von CaJ_2 in Wasser: 15.973 Kal.; in Alkohol 19.833 Kal. Pickering (*J. Chem. Soc.* **53**, 865; *J. B.* **1888**, 322); Lösungswärme von $CaJ_2,8H_2O$: 1.735 Kal. Tassily.

γ) Wässrige Lösung. — 100 T. W. lösen bei:

Temp.:	0	20	40	43	92°
T. CaJ_2:	192	204	228	286	435

Kremers (*Pogg.* **103**, 65; *J. B.* **1858**, 40). — 100 g Lsg. enthalten bei

Temp.:	−22	7	10	19	51	64	130	248
g CaJ_2:	61.6	65.0	65.1	66.3	69.4	75.9	81.3	87.1

Étard (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 535). — $D.^{19.5}_{19.5}$ der Lsgg. bei einem Gehalt von

% CaJ_2:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
$D.^{19.5}_{19.5}$:	1.044	1.09	1.14	1.198	1.26	1.321	1.398	1.477	1.567	1.665	1.78	1.91

nach Bestimmungen von Kremers ber. von Gerlach (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 285). — Ueber die Temp. des Dichtemaximums vgl. de Coppet (*Compt. rend.* **134**,

(1902) 1208); über Vol.-Aenderungen der Lsg. vgl. KREMERS (*Pogg.* **111**, 60; *J. B.* **1860**, 45). Eine Lsg. von

Mol. Konz.:	0.078	0.156	0.312	0.624	1.248	2.148	3.120
besitzt $D.^{25}$:	1.01468	1.03261	1.06948	1.14033	1.28070	1.48450	1.69327
und Brechungsexponent:	1.32901	1.33272	1.34021	1.35553	1.38455	1.42743	1.46998

JONES u. GETMAN (*Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 385).

Molekulare Leitfähigkeit bei 0° nach JONES u. GETMAN:

v:	0.32	0.46	0.80	1.60	3.20	6.41	12.82	∞
μ:	36.67	56.96	74.16	87.50	96.80	103.52	108.62	

Dampfdruck der Lsgg. bei 0° nach DIETERICI (*Wied. Ann.* **50**, 47; *J. B.* **1894**, 48):

Konz. in Normalitäten:	0.992	2.032	4.845	6.934
Dampfdruck in mm:	4.417	4.122	3.033	2.285

Erstarrungspunkt der Lsg. nach JONES u. GETMAN:

Mol. Konz.:	0.078	0.156	0.312	0.624	1.248	2.148	3.120
Erstarrungspunkt:	0.374	0.743	1.576	3.820	10.030	27.000	60.000

Die mol. Gefrierpunktserniedrigung zeigt ein Minimum bei 0.16-n. Lsg. $\Delta/m = 19.23^0$ bei 3.12-n. JONES u. GETMAN (*Z. physik. Chem.* **49**, 385; *C.-B.* **1904**, II, 1088).

		TASSILY.
Ca	9.20	9.50
2J	57.99	57.96
$8H_2O$	32.81	32.54 (Diff.)
$CaJ_2,8H_2O$	100.00	100.00

Nach LUBARSKI kristallisiert CaJ_2 jedoch mit 6 Mol. H_2O.

B. *Calciumpolyjodide.* — Jod löst sich in der Lsg. von CaJ_2 in sehr beträchtlicher Menge, z. B. lösen 100 ccm einer 10 % igen Lsg. von CaJ_2 nach dem Erhitzen und Abkühlenlassen auf 13.5° noch 8.062 g Jod. Der Gefrierpunkt der CaJ_2-Lsg. fällt bei Zusatz von J nicht; wahrscheinlich entsteht in der Lsg. eine Verb. CaJ_4. Diese läßt sich in festem Zustande erhalten, wenn man gepulvertes CaJ_2 und J in den entsprechenden Gewichtsverhältnissen mischt und das Gemenge in trockenem Zustande auf 70 bis 80° erhitzt. Da das Prod. sehr hygroskopisch ist, so läßt sich der Schmp. nicht genau bestimmen. Beim Erstarren bildet sich eine kristallinische M., aus der sich zuweilen einzelne Nadeln isolieren lassen; dieselbe reflektiert das Licht mit grünem Metallglanze. Bei 100° entwickelt sie noch keine Dämpfe von Jod. Löst sich in W. glatt mit rotbrauner Farbe, während Schmelzen mit größerem Jodgehalt sich nur in wenig W. lösen, beim Verdünnen aber J ausscheiden. Aus der Lsg. lassen sich mittels CS_2 oder $CHCl_3$ zwei At. J ausschütteln. — Auch die Schmelzen mit höherem Jodgehalt enthalten wahrscheinlich Verbb., denn sie zeigen beim Erhitzen gleichfalls eine stark verringerte Jodtension; solche bis zur Zus. CaJ_{10} sind äußerlich dem CaJ_4 ähnlich, gleichfalls hygroskopisch, verhalten sich aber gegen größere Wassermengen wie oben beschrieben. Die Polyjodide des Ca sind beständiger als diejenigen des Sr und Ba. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 113).

Nach BERZELIUS (*Pogg.* **19**, (1830) 296) liefert die Lsg. von J in CaJ_2 beim Verdampfen über KOH schwarzgraue, fast metallglänzende Kristalle. — Aus der konz. Lsg. wird durch $Ca(OH)_2$ eine schwarze, pulverige, basische Verb. gefällt, welche durch W. unter Abscheidung von J zersetzt wird. BERZELIUS.

C. *Calciumhypojodit.* — Entsteht neben CaJ_2 und $Ca(JO_3)_2$, wenn man J, $Ca(OH)_2$ und H_2O bei gewöhnlicher Temp. zusammenbringt. Leidlich beständig, verändert sich bei Lichtabschluß nur langsam, im Sonnenlichte sowie beim Kochen schneller, bleibt jedoch selbst bei vielstündigem Kochen zum großen Teil unzersetzt. LUNGE u. SCHOCH (*Ber.* **15**, (1882) 1883).

Von glühendem CaO wird J ohne Entwicklung von O absorbiert, GAY-LUSSAC, und entweicht bei noch höherem Erhitzen wieder. GROUVELLE. 100 T. CaO vermehren ihr Gewicht dabei nur um 3 Teile. RAMMELSBERG (*Pogg.* **137**, (1869) 318). — Wird das Gemenge von J und $Ca(OH)_2$ im Vakuum über KOH auf 30° erwärmt, so lange noch J entweicht, so hinter-

bleibt eine schwarze M., die mit W. in eine dunkelbraune Lsg. und $Ca(OH)_2$ zerfällt. Berzelius.

D. *Calciumjodat.* $Ca(JO_3)_2$. — Findet sich nach Sonstadt (*Chem. N.* **25**, 196, 231, 241; *J. B.* 1872, 187) im Meerwasser.

α) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Suspendiert man das Hexahydrat in W. und erhitzt zum Sd., so verwandelt es sich in ein Haufwerk kleiner, polyedrischer Kristalle. Dieselben enthielten 4.2% H_2O; ber. 4.4% Mylius u. Funk (*Ber.* **30**, (1897) 1724). Das Hexahydrat verliert beim Trocknen bei 100° 17.7 bis 18.4% H_2O, d. h. 5 Mol. (ber. 18.07%); der Rest entweicht erst bei 190°. Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, (1843) 413).

β) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Kristallisiert aus der sd. bereiteten Lsg. von Alkalijodat mit überschüssigem $Ca(NO_3)_2$ beim Erkalten in durchsichtigen, gestreiften Kristallen, die bei 40 bis 50° schnell verwittern, jedoch beim Kochen mit W. wieder durchsichtig werden. Ditte (*Recherch. sur l'acide jodique, Paris* 1870, 66; *Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, (1890) 151). Mylius u. Funk (*Ber.* **30**, (1897) 1724) erhielten nach Dittes Vorschrift stets Kristalle von schwankendem Wassergehalt, welche sie für Gemische verschiedener Hydrate ansehen.

		Ditte.
CaO	12.13	12.21
J_2O_5	72.29	72.27
$4H_2O$	15.58	15.49
$Ca(JO_3)_2,4H_2O$	100.00	99.97

γ) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Aus der Lsg. von *β*) in h., verd. HNO_3, Ditte; aus einem Gemisch von HJO_3 und $CaCl_2$ oder $Ca(NO_3)_2$, Millon; von KJO_3 und $CaCl_2$, Pleischl, Rammelsberg (*Pogg.* **44**, (1842) 576; **137**, (1866) 313); ferner durch Ueberschichten einer konz. wss. Lsg. von $CaCl_2$ mit einer mäßig konz. Lsg. von HJO_3 in verd. Alkohol. Ditte. Auch kann man zu J, alkoholischer Jodlösung oder KJ so lange k., filtrierte Chlorkalklsg. zusetzen, bis sich das anfangs ausgeschiedene J wieder gelöst hat und die Lsg. durch Säuren nicht mehr gefällt wird. Flight (*Z. ges. Naturw.* **23**, 250; *J. B.* 1864, 147); Reichardt (*Arch. Pharm.* [3] **5**, (1874) 109).

Breite, lange, sehr dünne Nadeln, Ditte; stark glänzende Kristalle des rhombischen Systems. Marignac (*Ann. min.* [5] **12**, 71; *J. B.* **1857**, 125). Verwittert langsam an der Luft. Rammelsberg. Die entwässerte Verb. entwickelt beim Glühen in einer Porzellanretorte 14.78% O und 54.07% J und hinterläßt 31.14% eines Rückstandes, welcher hauptsächlich aus $5CaO,J_2O_7$ besteht. Bei stärkerem Glühen entwickelt dieser noch mehr O und J (im ganzen 17.18% O und 62.48% J) und hinterläßt 20.35% eines Gemenges von $5CaO,J_2O_7$ und freiem CaO. Die Zers. verläuft daher ähnlich derjenigen der Ba-Verb., vgl. S. 77. Rammelsberg. Die Zus. des Rückstandes ist sehr wechselnd. Ditte.

Unl. in konz. H_2SO_4, Ditte; in HNO_3 viel leichter löslich als in H_2O, wird aus dieser Lsg. durch Zusatz von NH_3 in Säulen wieder abgeschieden. Rammelsberg. In konz. HCl löst es sich zu einer pomeranzengelben Fl., welche nach JCl_3 riecht, aus welcher sich aber keine Kristalle einer JCl_3 enthaltenden Verb. erhalten lassen. Filhol. (Eine derartige Verb. vgl. Verb. H). — Wl. in konz. wss. KJ-Lsg. Sonstadt (*Chem. N.* **29**, 209; *C.-B.* **1874**, 569). — 100 T. W. von 18° lösen 0.22, 100 T. sd. W. 0.986, Gay-Lussac; 100 T. W. von 15° lösen 0.395, 100 T. sd. W. 1.33 T. $Ca(JO_3)_2$. Rammelsberg. Geht man von $Ca(JO_3)_2,H_2O$ aus, so enthält die gesättigte Lsg.

bei Temp.:	21°	35°	40°	45°	50°	60°	80°	100°
% $Ca(JO_3)_2$ (wasserfrei):	0.37	0.48	0.52	0.54	0.59	0.65	0.79	0.94

Geht man von $Ca(JO_3)_2,6H_2O$ aus, so enthält die gesättigte Lsg.

bei Temp.:	0°	10°	18°	30°	40°	50°	54°	60°
% $Ca(JO_3)_2$ (wasserfrei):	0.1	0.17	0.25	0.42	0.61	0.89	1.04	1.36

Der Schnittpunkt beider Löslichkeitskurven liegt bei 32°. Unterhalb dieser Temp. ist daher das Monohydrat stabil. — Bei 18° ist die D. der gesättigten Lsg. von 1 nicht wesentlich verschieden; dieselbe enthält auf 1 Mol. $Ca(JO_3)_2,6H_2O$ 862 Mol. H_2O. MYLIUS u. FUNK. — Wird durch A. aus der wss. Lsg. ausgefällt. O. HENRY.

	Berechnet von DITTE.	RAMMELSBERG.	DITTE.
CaO	11.25	12.57	11.21
J_2O_5	67.07	68.60	67.25
$6H_2O$	21.68	18.83	21.83
$Ca(JO_3)_2,6H_2O$	100.00	100.00	100.00

Wasserbestimmungen auch von MARIGNAC, MILLON und FLIGHT.

E. *Calciumperjodat.* a) $5CaO,J_2O_7$ (*nach* RAMMELSBERG *Orthoperjodat*). — Durch Glühen von $Ca(JO_3)_2$ oder von $2CaO,J_2O_7$. Verhält sich wie die analoge Ba-Verb., vgl. S. 78. RAMMELSBERG (*Pogg.* **44**, (1838) 577; **137**, (1866) 313).

b) $8CaO,3J_2O_7$ (*nach* RAMMELSBERG *vielleicht Dimesotetraperjodat*). — Aus der Lsg. von $2CaO,J_2O_7$ wird durch wss. NH_3 ein gallertartiger Nd. gefällt, welcher sämtliches CaO und 3/4 des J_2O_7 enthält, welches in der angewandten Substanz vorhanden war; die Rk. verläuft also nach: $4(2CaO,J_2O_7) = 8CaO,3J_2O_7 + J_2O_7$. RAMMELSBERG. — IHRE (*Om Öfverjodsyrans Mättningskap. Örebro* **1869**, 19) erhielt nach RAMMELSBERG's Methode zwei Verbb., welche neben viel H_2O auf 8 Mol. J_2O_5 15 und 20 Mol. CaO enthielten.

c) $2CaO,J_2O_7$. *Mit* 7 *und* 9 *Mol.* H_2O (*nach* RAMMELSBERG *Dimesoperjodat*). — 1. Fügt man eine Lsg. von $Ca(NO_3)_2$ zu einer solchen von $NaJO_4$, so entsteht (unter Freiwerden von Säure, BENCKISER (*Ann.* **17**, (1836) 259) ein weißer, kristallinischer Nd., welcher bei 100° getrocknet 13.22 % Ca enthält; ber. für die Verb. mit 7 Mol. H_2O 13.22 % Ca. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 267; *J. B.* **1852**, 345). Der durch KJO_4 hervorgebrachte Nd. besitzt die Form prismatischer Kristalle, die bei 170° wasserfrei werden. IHRE. — 2. Durch Auflösen von $CaCO_3$ in einem geringen Ueberschuß von HJO_4 und Verdunsten der Lsg. über H_2SO_4 erhält man kleine, meist rötliche Kristalle, welche bei 200 bis 250° wasserfrei werden und sich dabei bereits in $Ca(JO_3)_2$ und $CaCO_3$ verwandeln. Löslich in Wasser. RAMMELSBERG.

	Berechnet von RAMMELSBERG.		RAMMELSBERG. Mittel.	IHRE.
2Ca	80	12.50	12.18	12.45
2J	254	39.70	39.34	39.42
9O	144	22.50		
$9H_2O$	162	25.30	23.28	25.17
$2CaO,J_2O_7,9H_2O$	640	100.00		

d) CaO,J_2O_7 (*nach* RAMMELSBERG *Metaperjodat*). — Scheidet sich aus stark konz. sauren Lsgg. gemengt mit HJO_4 aus. RAMMELSBERG (*Pogg.* **134**, (1865) 405).

F. *Calciumjodid-Ammoniak.* $CaJ_2,6NH_3$. — Entsteht aus den Komponenten. Außerdem existiert noch eine zweite Verb. ISAMBERT (*Compt. rend.* **66**, 1259; *J. B.* **1868**, 182).

G. *Calciumfluorid-Calciumjodid.* $CaFl_2,CaJ_2$. — Darst. und Eigenschaften analog der entsprechenden Ba-Verb. (vgl. S. 80). DEFACQZ (*Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 358).

		DEFACQZ.
Ca	21.50	26.27 (?)
Fl	10.21	
J	68.28	51.13 (?)
$CaFl_2,CaJ_2$	99.99	

H. *Jodtrichlorid-Calciumchlorid.* $2JCl_3,CaCl_2,8H_2O$. — Man löst 3 g wasserfreies $CaCl_2$ in 4 ccm HCl, D. 1.19 unter Erwärmen, fügt 10 g J hinzu und leitet in die h. Mischung Cl; das Erwärmen ist notwendig, damit die geringe Menge HCl zur Zerstörung der HJO_3 ausreicht; würde man mehr HCl anwenden, so würde sich $CaCl_2$ ausscheiden. — Goldgelbe Nadeln, welche an der Luft zerfließen. WEINLAND u. SCHLEGELMILCH (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 142).

		WEINLAND u. SCHLEGELMILCH.	
Ca	5.54	5.6	5.8
Cl	39.31	38.1	
J	35.17	35.2	
H_2O	19.98		
$2JCl_3,CaCl_2,8H_2O$	100.00		

J. *Calciumbromojodide.* — In Lsg. existiert wahrscheinlich eine Verb. $CaBr_4J_2$, wie sich aus der Ermittlung der Gefrierpunktsdepression von $CaBr_2$-Lsgg. bei Zugabe von Halogen schließen läßt. In festem Zustande konnte jedoch eine derartige Verb. nicht gewonnen werden. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 113).

Calcium und Phosphor.

Uebersicht: I. *Calciumphosphid.* Ca_3P_2. S. 286. — II. *Calcium, Phosphor und Sauerstoff.* A. Calciumhypophosphit. $Ca(H_2PO_2)_2$, S. 287. — B. Calciumphosphit, S. 288. — C. Calciumpyrophosphit, S. 289. — D. Calciumhypophosphat, S. 289. — E. Calciumphosphat. a) Allgemeines, S. 290. — b) $4CaO,P_2O_5$ (Vierbasisches), S. 291. — c) $Ca_3(PO_4)_2$, S. 292. — d) $8CaO,3P_2O_5$, S. 297. — e) $CaHPO_4$, S. 297. — f) $Ca_2H_5(PO_4)_3$ (?), S. 302. — g) $CaH_4(PO_4)_2$, S. 302. — F. Calciumpyrophosphat, S. 304. — G. Calciumtriphosphat. $5CaO,3P_2O_5$, S. 305. — H. Calciumtetraphosphat. $3CaO, 2P_2O_5$, S. 306. — J. Calciummetaphosphat (Mono-, Di-, Tetra-, Hexa- etc. -metaphosphat), S. 306. — III. *Calcium, Phosphor, Sauerstoff und andere Elemente.* A. Calciumnitrilotrimetaphosphat. CaP_3O_7N,H_2O, S. 307. — B. Diamidopyrophosphorsaures Calcium. $CaP_2O_5(NH_2)_2$, S. 307. — C. Ammoniumcalciumorthophosphat. $(NH_4)CaPO_4.7H_2O$, S. 307. — D. Ammoniumcalciumdimetaphosphat. $(NH_4)_2Ca(P_2O_4)_2,2H_2O$, S. 308. — E. Ammoniumcalciumhexametaphosphat (?), S. 308. — F. Calciumdithiophosphat, S. 308. — G. $2CaHPO_4,CaSO_3,H_2O$, S. 308. — H. $3Ca_3(PO_4)_2,CaFl_2$, S. 309. — J. Calciumchlorid mit Calciumphosphat (Apatit, Wagnerit u. a. Verbb.), S. 309. — K. $3Ca_3(PO_4)_2$, $CaFlCl$ (Apatit), S. 310.

I. Calciumphosphid. Ca_3P_2. a) *Reines.* — 1. Durch Zusammenschmelzen von P mit Ca unter Petroleum, analog dem Natriumphosphid, vgl. Bd. II, 1, S. 383. VIGIER (*Bull. soc. chim.* [1] **3**, 7; *J. B.* **1861**, 117). — 2. Man evakuiert ein Rohr aus böhmischem Glase, in welchem sich roter P sowie ein Schiffchen mit Ca befinden und erhitzt auf Rotglut; die sich entwickelnden Phosphordämpfe verwandeln das Ca alsbald in Ca_3P_2. MOISSAN (*Compt. rend.* **128**, (1899) 787; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 922; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 327). — 3. Durch Einw. eines elektrischen Stromes von 22 Volt und 20 Amp. auf ein Gemenge von 24 T. Kohle und 76 T. $Ca_3(PO_4)_2$. RENAULT (*Compt. rend.* **128**, 883; *C.-B.* **1899**, I, 1015). MOISSAN erhitzt das gleiche Gemenge 4 Minuten lang mittels eines Stromes von 950 Amp. und 45 Volt. Erhitzt man länger, so destilliert P ab und man erhält CaC_2. MOISSAN. — Nach 2) amorph, dunkel kastanienbraun. Nach 3. rotbraun, von kristallinischem Bruch; bei unvollständiger Rk. finden sich ausgebildete, dunkelrote Kristalle. Schwer schmelzbar, schmilzt nur im elektrischen Ofen. Dissoziiert bei der Erweichungstemperatur des böhmischen Glases langsam im Vakuum. — $D.^{15}$ 2.51. MOISSAN.

H reagiert bei 900° nicht merklich. — Cl reagiert erst bei 100°, die einmal eingeleitete Rk. setzt sich von selbst unter Erglühen fort; hierbei

entsteht $CaCl_2$ und PCl_3. Br reagiert ebenso, J erst bei dunkler Rotglut. — In O verbrennt Ca_3P_2 bei 300° unter lebhaftem Erglühen; hierbei entsteht CaO und P_2O_5. — S reagiert in gleicher Weise bei 300° unter B. eines gelben Sublimats und von CaS. — N reagiert bei 900° noch nicht wesentlich; bei 1200° tritt noch sehr unvollständige Umsetzung zu Ca_3N_2 ein. — Arsendämpfe greifen bei der Erweichungstemperatur an. — B und C sind bei 700° ohne Einw., im elektrischen Ofen liefert C jedoch CaC_2. — Gasförmige Halogenwasserstoffsäuren reagieren in der Hitze energisch. — H_2S und NH_3 greifen bei 700° nicht merklich an. — H_2O zersetzt Ca_3P_2 in Stücken langsam, in Form von Pulver heftig unter Entwicklung von PH_3, welcher, besonders wenn das Ca_3P_2 hoch erhitzt war, nicht selbstentzündlich ist. — HNO_3 und H_2SO_4 zersetzen in konz. Zustande, besonders in der Kälte gar nicht, dagegen heftig in verd. Zustande. — NO_2 reagiert in der Hitze unter heftigem Erglühen, B. von CaO und von wenig Ca_3N_2. — $KClO_3$ und $K_2Cr_2O_7$ oxydieren in geschmolzenem Zustande unter Erglühen; $KMnO_4$ reagiert mit gepulvertem Ca_3P_2 unter Explosion. — Absol. A., Ae., C_6H_6 und Terpentinöl reagieren bei gewöhnlicher Temp. nicht. MOISSAN.

		MOISSAN.	
Ca	65.93	65.38	65.40
P	34.06	33.92	33.85
Ca_3P_2	99.99	99.30	99.25

b) *Sog. Phosphorkalk.* — Den Phosphorkalk, ein Gemenge von Ca_3P_2 mit $Ca_2P_2O_7$, erhält man durch Zusammenbringen von P mit glühendem CaO. 100 T. CaO absorbieren hierbei im Maximum 57.14, DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* **33**, (1826) 663), 57.48 T. Phosphor. THÉNARD (*Ann. Chim. Phys.* [3] **14**, (1845) 5; *Ann.* **55**, (1845) 27; *Berzel. J. B.* **25**, 143). Ber. für ein Gemenge gleicher Mol. Ca_3P_2 und $Ca_2P_2O_7$: 55.36 %. — Zur Darst. bringt man in das zugeschmolzene Ende eines Glasrohres 1 T. P, in die Mitte desselben 5 T. (ber. nur 1.5 T.) CaO, erhitzt das CaO zu Glühen, darauf erst den P zum Sd., worauf dessen Dämpfe unter lebhaftem Erglühen vom CaO absorbiert werden. PEARSON. Andere, jedoch weniger praktische Apparatur bei THÉNARD. — H. ROSE (*Pogg.* **12**, (1828) 543) unterscheidet einen phosphorreicheren, schwarzen, und einen phosphorärmeren, roten Phosphorkalk; ersterer verwandelt sich bei gelindem Glühen in letzteren; bei stärkerem Glühen verlieren beide in gleicher Weise P und verwandeln sich in CaO (?).

Harte, zinnoberrote M., welche am Stahl Funken gibt. THÉNARD. — An trockener Luft beständig; an feuchter unter Abgabe von PH_3 zerfallend. DUMAS. Zerfließt an feuchter Luft unter B. von PH_3 und eines braunen Pulvers, welches beim Erhitzen auf 100° oder beim Behandeln mit H_2O große Mengen mit H gemischten, nicht selbstentzündlichen PH_3 entwickelt. THÉNARD. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Phosphat. — Beim Erhitzen mit überschüssigem S entsteht CaS, Calciumphosphat und $CaSO_4$, letzteres aus dem freien CaO des Phosphorkalks. H. ROSE. — Mit Cl entsteht PCl_3, $CaCl_2$ und Calciumphosphat. DUMAS; ROSE. — Gasförmiges Cl_2O bewirkt Verpuffung, die wss. Lsg. oxydiert unter Entwicklung von Cl zu Phosphat. BALARD. — W. und verd. Säuren zersetzen unter lebhaftem Aufbrausen; mit W. entwickelt sich selbstentzündlicher PH_3, mit genügend konz. HCl nicht selbstentzündlicher PH_3; hierbei entsteht weder H noch H_3PO_2, wohl aber P_4H_2. Letzteres verwandelt sich, falls mit W. zersetzt wurde, durch Einw. des CaO in PH_3 und „Phosphoroxyd", das seinerseits wiederum unter Entwicklung von H Hypophosphit gibt. THÉNARD.

II. Calcium, Phosphor und Sauerstoff. A. *Calciumhypophosphit.* $Ca(H_2PO_2)_2$. — 1. Man trägt in sd. Kalkmilch in kleinen Anteilen P ein und kocht so lange, bis der Geruch nach PH_3 abgenommen hat und der P verschwunden ist; das verdampfende W. ist zu ersetzen. Das Filtrat wird durch Einleiten von CO_2 und mäßiges Erwärmen von überschüssigem CaO befreit und dann zur Kristallisation verdunstet. H. ROSE (*Pogg.* **9**, (1827) 364; **12**, (1828) 79). WURTZ (*Ann.* **43**, (1842) 322). BERLANDT (*Arch. Pharm.* [2] **122**, 237; *J. B.* **1865**, 135) verwendet 29 T. P, 47 T. $Ca(OH)_2$ und 24 T. H_2O. Vgl. auch ENGELHARDT (*Z. Chem.* **1860**, 437). — Zur fabrikatorischen Darstellung trägt man granulierten P in Kalkmilch ein und läßt unter häufigem Umrühren in offenen eisernen Kesseln bis zum Verschwinden des P an der Luft stehen; hierbei ent-

weicht nur wenig PH_3. Kraut, 6. Aufl. d. Handb., Bd. II, 1, S. 362. — 2. Man zersetzt „Phosphorkalk" (vgl. oben) durch sd. W. und verfährt mit dem Filtrat wie bei 1). Bachmann (*Z. Phys. Math.* **3**, 24). Den hierzu nötigenPhosphorkalk erhält Martensson (*Russ. Z. Pharm.* 2, 514; *J. B.* **1864**, 191) durch Zusammenschmelzen von CaO mit P bei mäßiger Wärme in einem Trockenschranke; vgl. oben.

Dünne, durchsichtige, biegsame Blättchen, welche Glasglanz, auf den Tafelflächen Perlglanz zeigen; leicht spaltbar parallel den letzteren. H. Rose. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1872**, 427; *J. B.* **1872**, 208). Monoklin, von tafelförmigem Habitus. Luftbeständig. Wurtz. Von widrig bitterem Geschmack. Bachmann. — Verliert beim Erhitzen auf 300° kein H_2O. Wurtz. Erhitzt man in einer Retorte auf Glühhitze, so verknistern die Kristalle, entwickeln H_2O, später leicht entzündliches PH_3, darauf weniger leicht entzündliches PH_3 (in diesem Stadium sublimiert etwas P), und hinterlassen schließlich 79.97 % eines rötlichen Rückstandes, welcher neben geringen Mengen von amorphem P 2 Mol. CaO auf wenig mehr als 1 Mol. P_2O_5 enthält. H. Rose. Auch Wurtz und Rammelsberg beobachteten bei dieser Zers. das Auftreten von H_2O, außerdem jedoch H, welcher zuletzt fast rein auftritt; der Rückstand von 100 T. Hypophosphit beträgt 83.88 T., welche 4.2 T. freiem P enthalten; beim Erhitzen im H-Strom hinterbleiben 85.24 T. Rückstand mit 5.33 T. freiem P. Dieser Rückstand besteht aus einem Gemenge von 2 oder 3 Mol. $Ca_2P_2O_7$ und 1 Mol. $Ca(PO_3)_2$. Rammelsberg. Die Rk. vollzieht sich nach: $7Ca(H_2PO_2)_2 = Ca(PO_3)_2 + 3Ca_2P_2O_7 + 6PH_3 + 8H + H_2O$. Michaelis. — Beim Eindampfen mit HNO_3 hinterlassen die Kristalle 114.68 %, H. Rose, 116.1 % $Ca(PO_3)_2$; ber. 116.5 %. Rammelsberg. Beim Uebergießen mit geringen Mengen rauchender HNO_3 entzünden sich die Kristalle; beim Mischen mit $KClO_3$ und Quarzpulver verpuffen sie. Bachmann. Sd. wss. KOH bildet Phosphit, aber kein Phosphat. H. Rose.

Löslich in 6 T. k. W., nicht viel reichlicher in h. Wasser, Wurtz, Rose. Unl. in konz. A., swl. in verd. Alkohol. H. Rose (*Pogg.* **9**, (1827) 361; **58**, (1843) 302).

	Berechnet von Rammelsberg.		Wurtz.	Rose.	Bachmann.	Rammelsberg.
Ca	40	23.53	23.61	23.33	22.64	23.45
4H	4	2.35	2.33			
2P	62	36.50	36.52		34.80	36.35
4O	64	37.62				
$Ca(H_2PO_2)_2$	170	100.00				

B. *Calciumphosphit.* a) *Normales.* $CaHPO_3,H_2O$. — Fällt beim Versetzen von $(NH_4)_2HPO_3$ mit $CaCl_2$ erst nach einiger Zeit in Form einer weißen Kristallrinde aus. H. Rose (*Pogg.* **9**, (1827) 26). Man neutralisiert die Lsg. von H_3PO_3 mit NH_3 und fällt fraktioniert mit $CaCl_2$, wobei man die ersten, phosphathaltigen Fraktionen verwirft. Wurtz (*Compt. rend.* **83**, (1876) 938). — Verliert sämtliches Kristallwasser langsam bei 205°. Wurtz. Verliert bei 200° bis 300° 13.2 % H_2O, beim Trocknen in der Wärme oder bei langem Liegen an der Luft die Hälfte. Rammelsberg (*Ber.* **1**, (1868) 186). — Entwickelt beim Glühen reinen H und hinterläßt einen braun gefärbten Rückstand von $Ca_2P_2O_7$, Rammelsberg, außerdem entweicht beim Erhitzen eine Spur von H_2O. Rose. Außerdem wird etwas P frei, der weiße Rückstand färbt sich beim Erkalten an der Luft braungelb. Rammelsberg. Beim Erhitzen in einer Röhre entwickelt es nicht selbstentzündlichen PH_3 unter schwacher Detonation. Bei einer gewissen Temp. erglüht es plötzlich und hinterläßt dann einen Rückstand von Phosphat. Rother (*Pharm. J.* [3] **10**, 286; *J. B.* **1879**, 225). — Beim Kochen der wss. Lsg. erhält man einen Nd. von basischem Phosphit, während ein schwierig kristallierendes, saures Salz in Lsg. bleibt. Dulong.

			Rammelsberg.
H	1	0.73	
Ca	40	29.00	27.16
P	31	22.46	21.90
3O	48	34.78	
H_2O	18	13.03	12.25
$CaHPO_3,H_2O$	138	100.00	

Analyse nach Rammelsberg (*Gesammelte Abhandl.*, *Berlin* 1888), wo die ber. Zahlen gegen diejenigen im Original verändert sind.

Bei 205° getrocknet.	Berechnet.	Wurtz. Gefunden.	
H	0.84	0.88	
Ca	33.33	33.10	33.08

b) *Saures.* $Ca(H_2PO_3)_2,H_2O$. — Man behandelt eine Lsg. von H_3PO_3 solange mit Marmor, als sich noch CO_2 entwickelt und verdunstet im Vakuum. Kristallkruste, aus einem Gewirr von Nadeln bestehend. Verliert bei 150° 8.5 % (1 Mol.) H_2O; ber. 8.18 %. Aus der wss. Lsg. wird durch A. die Verb. a) gefällt. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, (1843) 212; *Ann.* 58, (1846) 67); auch Amat (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 313).

		Wurtz.
CaO	25.45	25.09
6H	2.73	2.73
$2PO_3$	72.82	
$Ca(H_2PO_3)_2,H_2O$	100.00	

C. *Calciumpyrophosphit.* $CaH_2P_2O_5$. — Man erhitzt $Ca(H_2PO_3)_2.H_2O$ zwei Tage lang auf etwa 150°. Das entstehende Prod. ist nicht ganz rein, wie aus den Analysen hervorgeht, (11 % H_2O anstatt 9.8 %). — Weißer Körper, nicht völlig in W. löslich, in HCl löslich. Mit beiden Lösungsmitteln macht sich ein Geruch nach PH_3 bemerkbar. Amat (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 353).

D. *Calciumhypophosphat.* a) *Normales.* $Ca_2P_2O_6,2H_2O$. — Neutrale Calciumsalzlsgg. werden noch in 20000-facher Verd. durch Lsgg. von $Na_4P_2O_6$ getrübt; bei höherer Konzentration wird die Fl. nach dem Ausfällen alkal. Umgekehrt verschwindet bei Zugabe von $CaCl_2$ zu $Na_4P_2O_6$ die alkal. Rk. — Zuerst sehr gelatinös, wird beim Auswaschen dichter, körnig, aber u. Mk. nicht kristallinisch; bei fortgesetztem Auswaschen wird der Nd. so fein, daß er durch die dichtesten Filter läuft. Unl. in W., wl. in Essigsäure, ll. in HCl und $H_4P_2O_6$. — Enthält lufttrocken stets noch Feuchtigkeit; verliert das Kristallwasser erst bei 200°, wobei gleichzeitig bereits Oxydation eintritt. Verwandelt sich bei Dunkelrotglut in $Ca_2P_2O_7$, ohne daß der entweichende H verbrennt. Salzer (*Ann.* 194, (1878) 36).

Lufttrocken.			Salzer.	
2CaO	112	40.87		
$2PO_2$	126	45.99	45.6	45.7
$2H_2O$	36	13.14	16.20	15.14
$Ca_2P_2O_6,2H_2O$	137	100.00		

b) *Saures.* $CaH_2P_2O_6.6H_2O$. — Durch Umsetzung einer Suspension von $BaH_2P_2O_6$ mit $CaSO_4$ und Verdunsten bei 25° als unscheinbare Effloreszenzen. Besser durch Behandeln von frisch dargestelltem $Ca_2P_2O_6.2H_2O$ mit der genau ber. Menge $H_4P_2O_6$ und Eindampfen ohne Temp.-Erhöhung. Bringt man die sich bildende, asbestartige M. zum Abtropfen auf einen Trichter und läßt über Nacht stehen, so verwandelt sie sich in Kristalle, welche dann auch weiter aus der Mutterlauge erhalten werden. Tafeln von rhombischem Umriß. Salzer (*Ann.* 232, (1886) 118). — Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.1342 : 1 : 2.5426; β = 94°31′. Tafelige Kombination nach c{001}, mit den Randflächen o{111}, ω{11$\bar{1}$}, r{102}, n{113}. (111) : (001) = *70°48′; ($\bar{1}$11) : (001) = *76°18′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) = *93°34′; (102) : (001) = 45°46′; (001) : (113) = 46°47′. Haushofer (*Z. Kryst.*

9, (1885, 524). GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 785). — Verliert an der Luft leicht 4 Mol. H_2O, den Rest bei 150°, wobei dann schon teilweise Zers. eintritt. Bei raschem Erhitzen verbrennt es mit bläulichgelber Flamme. Obgleich die Verb. aus relativ konz. Lsg. kristallisiert, löst sie sich, einmal ausgeschieden, erst in 60 T. H_2O. SALZER.

			SALZER.	
CaO	56	18.18		
H_2O	18	5.84		
P_2O_4	126	40.91	41.60	41.50
$6H_2O$	108	35.07	34.10	34.20
$CaH_2P_2O_6,6H_2O$	308	100.00		

E. *Calciumphosphat.* a) *Allgemeines.* — Ueber die Beziehungen der verschiedenen Calciumphosphate zueinander, hergeleitet aus der Dissoziationstheorie und der Lehre vom chemischen Gleichgewicht vgl. die sehr ausführliche Dissertation von RINDELL (*Helsingfors* **1899**); die zahlreichen Widersprüche in den Angaben früherer Forscher werden dort z. T. zu erklären versucht. Vgl. auch unten bei den einzelnen Verbb. Das Gleichgewicht in Calciumphosphatlsgg. verschiedener Zus. und Konzentration wurde von CAMERON u. SEIDELL (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1503; *C.-B.* **1906**, I, 528) ermittelt; es ergab sich u. a., daß $CaHPO_4.2H_2O$ und $Ca(H_2PO_4)_2,H_2O$ bei 25° in einer Lsg. nebeneinander als Bodenkörper bestehen können, welche 77 g CaO und 317 g P_2O_5 im l enthält; die $D.^{25}_{25}$ dieser Lsg. beträgt ca. 1.29. Bei einem Gehalt zwischen 317 g und 20 g P_2O_5 im l ist $CaHPO_4,2H_2O$ als Bodenkörper beständig. Ob es Konzentrationen gibt, bei welchen $Ca_3(PO_4)_2$ mit der Lsg. in beständigem Gleichgewicht sein kann, ist fraglich; wenn es der Fall sein sollte, so ist das Existenzgebiet jedenfalls sehr klein. Bei Konzentrationen von 1.516 bis 0.015 g P_2O_5 im l bestehen die Bodenkörper offenbar aus festen Lsgg., von denen zwei Reihen existieren können, je nachdem das Verhältnis $CaO : P_2O_5$ ein größeres oder kleineres ist, als im $Ca_3(PO_4)_2$. Neutralisation gegen Phenolphtalein tritt ein, wenn die Lsg. im l 0.015 g P_2O_5 und 0.034 g CaO enthält; verschiebt sich das Verhältnis zugunsten des P_2O_5, so ist zweifellos $CaHPO_4$ Bodenkörper, außerdem enthält der Bodenkörper aber wahrscheinlich noch feste Lsgg. von $CaHPO_4$ und CaO; bei Ueberschuß an CaO kann wahrscheinlich die ganze Reihe fester Lsgg. von $CaHPO_4$ und CaO erhalten werden. CAMERON u. BELL (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 1512; *C.-B.* **1906**, I, 529). Neutralisiert man H_3PO_4 mit einer Lsg. von $Ca(OH)_2$, so beginnt ein Nd. auszufallen, sobald das erste At. H neutralisiert ist. Derselbe besteht aus $CaHPO_4$ und vermehrt sich so lange, bis das zweite At. H neutralisiert ist. Bei Zusatz eines Ueberschusses von $Ca(OH)_2$ setzt er sich dann allmählich zu basischerem Phosphat um, wobei er noch mehr CaO aufnimmt, als der Zus. $Ca_3(PO_4)_2$ entspricht. Bei der Titration von H_3PO_4 mit $Ca(OH)_2$ erfolgt der Farbenumschlag nach Ersatz des ersten Wasserstoffatoms; bei umgekehrtem Verfahren findet Farbenumschlag statt, wenn die Zus. von $CaHPO_4$ erreicht ist. BERTHELOT (*Compt. rend.* **132**, 1277; *C.-B.* **1901**, II, 164; *Ann. Chim. Phys.* [7] **25**, (1902) 145). Vgl. auch QUARTAROLI (*Gazz. chim. ital.* **35**, II, 290; *C.-B.* **1905**, II, 1221).

Ueber das Gleichgewicht zwischen H_3PO_4 und $Ca(OH)_2$ bei Ggw. von NaOH: BERTHELOT (*Compt. rend.* **132**, 1517; *Ann. Chim. Phys.* [7] **25**, (1902) 153; *C.-B.* **1901**, II, 261). Ueber dasjenige zwischen H_3PO_4, Alkaliphosphaten und Erdalkalichloriden: BERTHELOT (*Compt. rend.* **133**, (1901) 5; *Ann. Chim. Phys.* [7] **25**, (1902) 164; *C.-B.* **1901**, II, 388). Diskussion: BERTHELOT (*Compt. rend.* **132**, 1518; *C.-B.* **1906**, II, 945); QUARTAROLI (*Gazz. chim. ital.* **37**, I, 198; *C.-B.* **1907**, II, 283). — Ueber das System $CaO-P_2O_5-H_2SO_4-H_2O$: CAMERON u. BELL (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 1222; *C-B.* **1906**, II, 1238); das zahlenmäßige Material läßt sich im Auszug nicht wiedergeben; die Arbeit besitzt praktisches Interesse, da sie die Verhältnisse bei der Auslaugung von Superphosphat klarlegt. Diese Auslaugung besteht nach den

Resultaten von CAMERON u. BELL aus vier Stadien: 1. Verschwinden von $Ca(H_2PO_4)_2$ und B. von $CaHPO_4$ sowie einer Lsg. von H_3PO_4 und viel CaO. Hierbei geht sehr wenig $CaSO_4$ in Lsg.; das Gewicht des gebildeten $CaHPO_4$ beträgt weniger als die Hälfte des ursprünglich vorhandenen $Ca(H_2PO_4)_2$. 2. Umwandlung des $CaHPO_4$ in eine amorphe feste Lsg.; Eingehen von ziemlich viel $CaSO_4$ in die Lsg. 3. Verarmung der festen Lsg. an P_2O_5; in die wss. Lsg. geht hauptsächlich $CaSO_4$, welches noch vor dem $Ca_3(PO_4)_2$ vollständig verschwindet. 4. Langsame B. einer wss. Lsg., welche CaO und P_2O_5 enthält, jedoch mehr des ersteren, als der Formel $Ca_3(PO_4)_2$ entsprechen würde. CAMERON u. BELL.

b) $4CaO,P_2O_5$. (*Vierbasisches Calciumphosphat.*) — Das Mineral Isoklas besitzt die Zus. $4CaO,P_2O_5,5H_2O$. Monokline, farblose, glänzende Kristalle; D. 2.92, Härte 1.5. SANDBERGER (*J. prakt. Chem.* [2] 2, 215; *J. B.* 1870, 1318). Die Mineralsubstanz der Knochen, welche nach verbreiteter Ansicht aus $Ca_3(PO_4)_2$ mit einer Beimengung von $Mg_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$ und $CaFl_2$ besteht, stellt nach AEBY (*J. prakt. Chem.* [2] 5, 308; 6, 169; 7, 37; 9, 469) eine basische Verb. der Zus. $Ca(OH)_2,6Ca_3(PO_4)_2,CaCO_3.4H_2O$ dar. Der Schmelz der Zähne besteht dagegen wesentlich aus $Ca_3(PO_4)_2$, welches nur 0.8 % überschüssiges $Ca(OH)_2$ enthält. Ueber die Zus. der Knochen vgl. besonders HEINTZ (*Pogg.* 77, 267; *J. B.* 1849, 543). — Glüht man sechs bis neun T. $Ca_3(PO_4)_2$ mit einem T. $CaCO_3$ bei Ggw. oder Abwesenheit organischer Substanzen, so wird das CO_2 des $CaCO_3$ ganz oder teilweise ausgetrieben und zu 33 bis 40 % der Gesamtmenge nicht wieder aufgenommen, wenn man den Rückstand mit Ammoniumkarbonat befeuchtet und bis zur Gewichtskonstanz glüht. Der auf diese Weise erhaltene, nur schwach basische Körper besaß z. B. die Zus. $CaO,5Ca_3(PO_4)_2$. — Fällt man eine h. Lsg. von $CaCl_2$ mit einer unzureichenden Menge von Na_2HPO_4, so erhält man einen Nd., welcher ungefähr die Zus. $4Ca_3(PO_4)_2,CaCl_2$ besitzt; glüht man diesen, anfangs allein, später unter Zusatz von $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ T. $CaCO_3$, so entweicht auch hier CO_2 und das vorher nicht auswaschbare $CaCl_2$ wird in W. löslich. Statt des Mol. $CaCl_2$ ist hierbei etwa ein Mol. CaO eingetreten. WIBEL (*Ber.* 7, (1874) 220). Vgl. auch $Ca_3(PO_4)_2$ mit $CaCO_3$.

Kocht man frisch gefälltes $Ca_3(PO_4)_2$ zehn bis zwölf Mal je zwei bis vier Stunden lang mit immer neuen Wassermengen, so erhält man deutlich sauer reagierende Lsgg., deren erste z. B. auf ein T. CaO drei bis vier T. P_2O_5 enthält; der hinterbleibende, amorphe, feine Rückstand enthält nach dem Trocknen bei 100° 1.96 bis 2.20 % H_2O, meist auch etwas CO_2 (1.4 %) und nach dem Glühen konstant 56.5 % CaO auf 43.5 % P_2O_5; der Zus. $Ca(OH)_2.3Ca_3(PO_4)_2$ entsprechen 1.79 % H_2O und nach dem Glühen 56.79 % CaO, 43.21 % P_2O_5. Die in der Kälte dargestellte und ausgewaschene Verb. $Ca_3(PO_4)_2$ enthält infolge dieser Zersetzlichkeit stets einen Ueberschuß an CaO und zeigt wechselnde Löslichkeit. WARINGTON (*J. Chem. Soc.* [2] 11, 983; *J. B.* 1873, 253). — Schüttelt man verd. H_3PO_4 mit starkem Kalkwasser, so enthält der Nd. CaO : P_2O_5 im Verhältnis 3.67 : 1; wäscht man diesen bis zur Neutralität des Waschwassers aus, so enthält er CaO : P_2O_5 noch im Verhältnis 3.3 : 1. BLAREZ (*Compt. rend.* 108, 264; *J. B.* 1886, 139).

Die Verb. $4CaO,P_2O_5$ findet sich in der Thomasschlacke. Sie wird künstlich dargestellt durch Zusammenschmelzen der ber. Mengen CaO und $Ca_3(PO_4)_2$ bzw. $CaHPO_4$ bzw. auch P_2O_5 bei Ggw. von Fluorit als Flußmittel. So dargestellt hexagonale, farblose Nadeln. Kommt in der Thomasschlacke auch in Form von diamantglänzenden, blauen, monoklinen Täfelchen und von tafelförmigen, wasserhellen bis lichtbräunlichen Kristallen vor. Von diesen kristallisieren die letzteren beim Abkühlen zuerst aus, dann folgen die braunen Nadeln, schließlich die blauen Kristalle. HILGENSTOCK (*St. u. Eisen* 7, 557; *C.-B.* 1887, 1097; *J. B.* 1887, 2557). Die rhombischen Tafeln können durch Umschmelzen mit Fluorit auch in die beiden anderen Formen verwandelt werden. HILGENSTOCK. BÜCKING u. LINCK (*St. u. Eisen* 7, 245; *C.-B.* 1887, 562; *J. B.* 1887, 2556) glaubten, daß in der hexagonalen und in der monoklinen Form eine kieselsäurehaltige Verb. des $Ca_3(PO_4)_2$ vorläge, doch betont HILGENSTOCK, daß $3CaO,P_2O_5$ im Gegensatz zu $4CaO,P_2O_5$ in der Schmelzhitze von Fe reduziert werde, daß daher sein Vorkommen in der Thomasschlacke unmöglich wäre. Die aus Thomasschlacke erhaltenen Kristalle seien stets verunreinigt. — Das künstliche Prod. von HILGENSTOCK enthielt 38.51 % P_2O_5, 60.08 % CaO und 0.10 % SiO_2. Analysen der aus Thomasschlacke er-

haltenen Prodd. bei BÜCKING u. LINCK. STEAD u. RIDSDALE (*J. Chem. Soc.* 51, 601; *J. B.* 1887, 2557) fanden in den blauen Kristallen einen Vanadingehalt von 1.64 %; auch sie glauben in der blauen und in der hexagonalen Form ein Silikat vor sich zu haben; der gleichen Ansicht ist CARNOT (*Ann. min.* [9] 8, 300; *J. B.* 1895, 759). Sie beobachteten außer den drei erwähnten Prodd. in der Thomasschlacke noch federförmige Kristalle, welche zu 95 % aus basischen Oxyden bestanden, ferner zwei Varietäten flacher, schwarzer Nadeln, welche außer CaO und Al_2O_3 noch Fe_2O_3 enthielten. Daselbst gleichfalls Analysen.

Die aus Thomasschlacke erhaltenen (tafelförmigen) Kristalle geben in Lsg. von sehr verd. HNO_3 mit $AgNO_3$ einen Nd. von Ag_3PO_4. Sie sind ll. in verd. Essigsäure, HCl, HNO_3 und zersetzen sich mit verd. H_2SO_4 und 1 %iger Citronensäure. 1 g löst sich in 5 l mit CO_2 gesättigtem Wasser. Ammoniumcitratlsg. löst die gesamte Phosphorsäure heraus. OTTO (*Chem. Ztg.* 11, 255; *C.-B.* 1887, 402). Bei den Lösungsvorgängen geht das Tetracalciumphosphat zuerst in $CaHPO_4$ und $Ca(OH)_2$ über, welche sich dann wieder zu einer Verb. $Ca(OH)_2.Ca_3(PO_4)_2$ vereinigen, welcher durch Zuckerlsg. kein $Ca(OH)_2$ entzogen wird, die daher auch kein mechanisches Gemenge ist. Diese Verb. ist es, die durch Citronensäure gelöst wird. Unl. in Citronensäure ist dagegen die Sbst., welche durch mäßiges Erhitzen von CaO mit $Ca_3(PO_4)_2$ entsteht; in diesen unl. Körper geht auch das Tetraphosphat über, wenn man es längere Zeit bei niederer Temp. erhitzt. Bei unzweckmäßigem Bereiten der Thomasschlacke findet er sich statt des Tetraphosphats in dieser. FÖRSTER (*Z. angew. Chem.* 1892, 13; *C.-B.* 1892, I, 273). — Ueber die Wirkung des basischen Phosphates beim Thomasprozeß vgl. KOSMANN (*St. u. Eisen* 7, 171; *C.-B.* 1887, 381). — Ueber bas. Phosphate vgl. auch MÜLLER (*J. prakt. Chem.* 80, 193; *J. B.* 1860, 71; dagegen: ERLENMEYER (*Z. Chem.* 1860, 570).

Konstitution von $4CaO.P_2O_5$ nach KOSMANN: $O[CaO.PO(O_2Ca)]_2$.

c) $Ca_3(PO_4)_2$. (*Tertiäres Calciumphosphat.*) — Findet sich in der Natur als Ornithit mit zwei Mol. H_2O. Ueber Vorkommen in den Knochen vgl. b). — α) *Darstellung.* — Man fällt eine Lsg. von $CaCl_2$ mit einer solchen von Na_3PO_4 oder von Na_2HPO_4, welches mit einem Mol. NH_3 versetzt ist. WARINGTON (*J. Chem. Soc.* [2] 11, 983; *J. B.* 1873, 253). Oder man tropft eine Lsg. von $(NH_4)_2HPO_4$ in ammoniakalisches $CaCl_2$, wobei nicht sämtliches Ca ausgefällt werden darf. BERZELIUS (*Ann.* 53, (1845) 286). — Durch Versetzen einer sauren Lsg., welche H_3PO_4 und einen Ueberschuß von CaO enthält mit NH_3; nach den Angaben von FUCHS u. WARINGTON, vgl. unten bei der Analyse, vielleicht auch nach dem letzteren Verfahren, wenn CaO *nicht* im Ueberschuß ist. — Nach BERTHELOT (*Compt. rend.* 132, 1277; *C.-B.* 1901, II, 164) fällt bei der Umsetzung tertiärer Alkaliphosphate mit Calciumsalzen durchaus nicht reines $Ca_3(PO_4)_2$ aus, sondern ein Gemisch desselben mit $CaHPO_4$. – Die technische Darst. erfolgt durch progressives Auslaugen von Thomasphosphat oder Phosphorit mit HCl und Fällung der Lauge mit $Ca(OH)_2$. GAWALOWSKI (*Oesterr. Chem. Ztg.* 2, 412; *C.-B.* 1899, II, 516). Früher löste man Knochenasche mit HCl oder HNO_3, entfernte das CO_2 durch Kochen und fällte mit überschüssigem NH_3; das so erhaltene Phosphat war verunreinigt mit NH_4MgPO_4, $CaFl_2$, und, wenn die Knochenasche unrein war, mit $FePO_4$ u. a. m.

Bildungswärme aus $^3/_2$ CaO und H_3PO_4 (ein Aeq. gelöst in sechs l W. bei 16°): 29.2 bis 30.4 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* 87, 575; *J. B.* 1878, 97). Bildungswärme aus $3Ca(OH)_2$ und $2H_3PO_4$: 64.00 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* 103, 911; *J. B.* 1886, 209).

β) *Physikalische Eigenschaften.* — Amorpher Nd., nach dem Glühen erdig. BERZELIUS. Neutral. WARINGTON. — Schmilzt erst bei starker Glühhitze zu einer porzellanartigen Masse. SAUSSURE.

γ) *Chemisches Verhalten.* — 1. *Gegen wasserfreie Reagentien.* — Bei gelindem Erhitzen mit Na, K, Mg etc. entstehen Phosphide, welche beim Befeuchten mit säurehaltigem W. PH_3 entwickeln. VAUQUELIN u. THÉNARD (*J. Chim. méd.* 1, (1825) 17). — Beim Weißglühen mit SiO_2 und C entsteht

$CaSiO_3$, P und CO. 10 T. $Ca_3(PO_4)_2$, 5 T. Quarz und 5 T. Thon liefern beim Glühen im Kohletiegel bei Weißglut 3 T. Phosphor; die Menge des letzteren steigt mit der Menge des angewandten SiO_2. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **33**, (1826) 179); vgl. Darst. des P, Bd. I, 3, S. 6. Erhitzt man bei Weißglut in CO-Gas, so wird der P quantitativ in Freiheit gesetzt. SCHLÖSING (*Compt. rend.* **59**, 384; *J. B.* **1864**, 692); ANDERSON (*Ber.* **5**, (1872) 1065). — Ein Gemisch gleicher T. Kohle und Knochenasche liefert bei starker Rotglut in HCl-Gas CO und freien P. — Cl allein wirkt nicht wesentlich ein; bei Ggw. von C wirkt es bei Rotglut wie HCl oder bildet P_2O_5, falls die Menge des angewandten C nur zur Reduktion des CaO ausreicht. CARI-MONTRAND (*Compt. rend.* **38**, 864; *J. B.* **1854**, 301). Wird durch Cl ziemlich leicht angegriffen, wenn gleichzeitig CO darübergeleitet wird; durch ein solches Gemisch wird z. B. Knochenkohle schon weit unter Rotglut reduziert. Die Kohle erleidet hierbei keine merkliche Veränderung, ist aber für die Rk. unumgänglich notwendig; das reduzierende Agens ist das CO. Die Rk. verläuft in zwei deutlich abgegrenzten Phasen, erstens nach: $Ca_3(PO_4)_2 + 2CO + 2Cl_2 = Ca(PO_3)_2 + 2CO_2 + 2CaCl_2$; zweitens nach $Ca(PO_3)_2 + 4CO + 4Cl_2 = 2POCl_3 + 4CO_2 + CaCl_2$. Die Rk. beginnt bei 180°; bei 330 bis 340° ist sie schnell und vollständig. RIBAN (*Compt. rend.* **95**, 1160; *J. B.* **1882**, 271; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 14). — Beim Erhitzen in CCl_4-Dämpfen auf Rotglut bildet sich PCl_5, indem das anfangs wahrscheinlich entstehende $POCl_3$ durch CCl_4 in PCl_5 verwandelt wird. QUANTIN (*Compt. rend.* **106**, 1074; *J. B.* **1888**, 534). — Beim Glühen mit Alkalisulfat entsteht kein CaO, sondern ein Alkalicalciumdoppelphosphat. GRANDEAU (*Compt. rend.* **95**, 621; *J. B.* **1882**, 279; *Compt. rend.* **100**, 1134; *J. B.* **1885**, 436). — Beim Schmelzen mit Na_2CO_3 erfolgt Umsetzung, doch ist dieselbe selbst bei Anwendung der vierfachen Menge noch nicht vollständig. WÖHLER (*Ann.* **51**, (1844) 437). 1 T. Knochenasche bildet mit 3.8 T Na_2CO_3 in der Glühhitze ein fl. Gemisch, welches nach dem Erstarren weißem, feinkörnigem, salinischem Marmor gleicht und bei Weißglut unter Verminderung der Schmelzbarkeit CO_2 entwickelt (vgl. a). Mit 1.9 T. Na_2CO_3 schmilzt Knochenasche in der Glühhitze zu einer weichen, teigartigen M., bei Anwendung von noch weniger Na_2CO_3 tritt keine Schmelzung ein. BERTHIER.

2. *Gegen Reagenzien bei Gegenwart von Wasser.* — Läßt sich durch Digerieren mit Na_2CO_3 auch bei wiederholtem Kochen nur teilweise zerlegen; es hinterbleibt eine Verb. von $Ca_3(PO_4)_2$ mit $CaCO_3$, vgl. diese. H. ROSE (*Pogg.* **95**, (1855) 437). Auch frisch gefälltes $Ca_3(PO_4)_2$ wird durch Kochen mit $NaHCO_3$ nur unvollkommen zersetzt. FRESENIUS, NEUBAUER u. LUCK (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 133). Durch vierstündiges Kochen mit der äqu. Menge von Na_2CO_3 werden nur 7.52 % zersetzt; umgekehrt gehen beim Kochen von Na_3PO_4 mit der äqu. Menge $CaCO_3$ 39.21 % des $CaCO_3$ in Phosphat über. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, (1857) 346). — Durch Kochen mit $(NH_4)_2C_2O_4$ wird es in CaC_2O_4 verwandelt. LIEBIG. FRESENIUS, NEUBAUER u. LUCK. — Sonstiges Verhalten gegen wss. Salzlösungen vgl. unten. — Beim Kochen mit W. und S bildet sich CaS_2O_3, jedoch sehr langsam; es wird niemals mehr als 1/3 des CaO abgespalten. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 511; *J. B.* **1892**, 544). — Behandelt man frisch gefälltes, in W. fein verteiltes $Ca_3(PO_4)_2$ mit H_2S, so entsteht eine Fl., welche Lackmus rötet und Nitroprussidnatrium blauviolett färbt; dieselbe enthält im l 190 bis 240 mg $Ca_3(PO_4)_2$. BÉCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* [4] **16**, (1869) 241).

3. *Gegen CO_2.* — Leitet man bei erhöhter Temp. CO_2 und Wasserdampf über das Triphosphat, so zerfällt es, je nach der Dauer der Einw., entweder nach: $Ca_3(PO_4)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2CaHPO_4$, oder dieses setzt sich weiter mit CO_2 um nach: $2CaHPO_4 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + CaH_4(PO_4)_2$. SEYBOLD u. HEEDER (*D. R.-P.* 72171 (1892); *Ber.* **27**, (1894) 216 (Ref.)). — Leitet man in eine Suspension von $Ca_3(PO_4)_2$ in W. CO_2, so bildet sich $CaHPO_4$ und $CaCO_3$; letzteres geht durch CO_2 z. T. in Lsg., und diese Lsg. vermag $Ca_3(PO_4)_2$ aufzunehmen; das in Lsg. befindliche

Verhältnis von Ca und PO_4 liegt zwischen demjenigen des $CaHPO_4$ und $Ca_3(PO_4)_2$. Bei Ggw. von Eisenphosphat verschiebt sich dieses Verhältnis. v. GEORGIEVICS (*Monatsh.* 12, 565; *J. B.* **1892**, 488). — In CO_2-haltigem W. löst sich $Ca_3(PO_4)_2$ (vgl. unten); beim Stehen dieser Lsg. kristallisiert, wenn CO_2 entweicht, $CaHPO_4$ und $CaCO_3$ aus. Die Lsg. in bei Atmosphärendruck mit CO_2 gesättigtem W. kann bei gewöhnlicher Temp. große Mengen CO_2 verlieren, ohne daß ein Nd. ausfällt. WARINGTON (*J. Chem. Soc.* [2] 4, 296; *J. B.* **1866**, 165). Später kristallisiert $CaHPO_4$, vermengt mit calciumreicheren Kristallen, WARINGTON, mit $CaCO_3$. DUSART u. PELOUZE (*Compt. rend.* 66, 1327; *J. B.* **1868**, 197). In der alkal. reagierenden Mutterlauge bleiben 74.5 T. CaO auf 25.50 T. P_2O_5 gelöst. WARINGTON.

4. *Gegen* SO_2. — Frisch gefälltes $Ca_3(PO_4)_2$, jedoch auch natürlich vorkommendes, sowie Knochenasche löst sich in wss. SO_2 zu einer Fl. von $D.^9$ 1.3 bzw. (bei Knochenasche) $D.^{14}$ 1.188, welche auf 1 Mol. P_2O_5 4 bis 6 Mol. SO_2 enthält. Diese Lsgg. riechen und schmecken weniger stark nach SO_2 als die gleich konz., rein wss. Lsg. Läßt man sie an der Luft oder im Vakuum stehen oder erwärmt man sie über 18°, so fällt, in gleicher Weise wie beim Versetzen mit A., ein Nd. von $CaHPO_4$ oder von einem Gemenge dieser Verb. mit $CaSO_3$ in kristallinischer Form aus. Derartige Gemenge werden auch durch Einleiten von H oder anderen Gasen erhalten. $BaCl_2$ fällt die Lsgg. sogleich, $MgCl_2$ nach einiger Zeit, $FeCl_3$ fällt sämtliches P_2O_5 in Form von $FePO_4$, Bleizucker gibt einen weißen Nd. Kupferacetat gibt anfangs eine tiefgrüne Färbung, später einen gelben, an der Luft schnell grün werdenden Nd., welcher, ebenso wie der von Pb-Salzen hervorgerufene Nd., außer Cu bzw. Pb noch CaO, SO_2 und P_2O_5 enthält. NH_3 fällt aus den Lsgg. ein Gemenge von $Ca_3(PO_4)_2$ und $CaHPO_4$ mit $CaSO_4$. Beim Erhitzen der Lsg. zum Kochen entsteht die Verb. $2CaHPO_4,CaSO_3.H_2O$, vgl. S. 309. GERLAND (*Chem. N.* **20**, 268; *J. B.* **1870**, 312; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, 97; *J. B.* **1871**, 280).

5. *Gegen* H_2SO_4. — H_2SO_4 mittlerer Konzentration setzt sich mit $Ca_3(PO_4)_2$ vollständig um unter B. von H_3PO_4 und $CaSO_4$. DÖBEREINER, BERZELIUS, KOLB (*Compt. rend.* **78**, (1874) 825), MILLOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1134). Bei Anwendung von nur 1 oder 2 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. $Ca_3(PO_4)_2$ entsteht $CaH_4(PO_4)_2$ und $CaSO_4$, wenn man nur soviel W. zusetzt, daß die M. zu einem Brei angerührt wird. Wendet man nur 1 Mol. H_2SO_4 an, so bleibt die Hälfte des $Ca_3(PO_4)_2$ unverändert. MILLOT. Es scheint sich anfangs $CaH_4(PO_4)_2$ zu bilden, welches dann mit noch unverändertem $Ca_3(PO_4)_2$ wieder unter B. von $CaHPO_4$ reagiert. Wenigstens fällt die Menge der löslichen H_3PO_4 mit der Dauer der Einw. und auch mit der Höhe der Temp. ARMSBY (*J. prakt. Chem.* [2] **13**, 333; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 12, 46; *J. B.* **1876**, 232). Nach MILLOT enthält das Gemisch von 1 Mol. $Ca_3(PO_4)_2$ und 2 Mol. H_2SO_4 96.63, nach dem Trocknen an der Luft 98.61 % H_3PO_4 in löslichem Zustande und verändert sich auch bei 100° wenig; das Gemisch gleicher Mol. $Ca_3(PO_4)_2$ enthält 48.72, nach dem Trocknen an der Luft 44.66, bei 100° 43.50 der H_3PO_4 in löslicher Form; der unl. Teil ist als $Ca_3(PO_4)_2$ vorhanden, nur bei 100° enthält er auch $CaHPO_4$. MILLOT. Bereits PICCARD (*Schweiz. polyt. Z.* **11**, 156; *J. B.* **1867**, 909) fand, allerdings bei Anwendung verd. S., in einem Gemisch von 1 Mol. $Ca_3(PO_4)_2$ und 2 Mol. H_2SO_4 bis zu 95.5 % der vorhandenen H_3PO_4 in löslicher Form; infolge der B. von $CaHPO_4$ nahm die Menge der gelösten H_3PO_4 beim Stehen ab. Dagegen enthält nach KOLB das Gemisch von 1 Mol. $Ca_3(PO_4)_2$ und 2 Mol. H_2SO_4, so lange es noch warm ist, freie H_3PO_4, welche schnell verschwindet, da sich saures Phosphat bildet: in der Hitze zersetzt sich das entstandene $CaH_4(PO_4)_2$ langsam weiter in $CaHPO_4$ und freie H_3PO_4. Bringt man ein Gemisch von $CaH_4(PO_4)_2$ und $Ca_3(PO_4)_2$ mit einer ungenügenden Menge H_2SO_4 zusammen, so zersetzt die S. das $CaH_4(PO_4)_2$, ohne das $Ca_3(PO_4)_2$ anzugreifen. KOLB. Auch wenn man eine Mischung von 1 Mol. $Ca_3(PO_4)_2$ und 3 Mol. H_2SO_4 mit 1 Mol. $CaCO_3$ eindunstet, so verbleibt das gesamte P_2O_5 in löslicher Form; erst beim Anrühren und Stehenlassen mit W. entsteht $CaHPO_4$. MILLOT. Vgl. auch JOULIE (*Compt. rend.* 76, (1873) 1288). — Nach CRUM (*Ann.* **63**, 394; *J. B.* **1847 u. 1848**, 341) vermögen 100 T. konz. H_2SO_4 bei starker Verd. 212 bis 220 T. $Ca_3(PO_4)_2$ in Lsg. zu bringen, d. h. 3 Mol. H_2SO_4 lösen 2 Mol. $Ca_3(PO_4)_2$. Kocht man Knochenasche mit einer ungenügenden Menge H_2SO_4 und dann mit W., so enthält die Lsg. auf 1 T. CaO 9.33 T. P_2O_5, letztere also nicht in Form von $CaH_4(PO_4)_2$. WEBER (*Pogg.* **109**, 505; *J. B.* **1860**, 701). Verdampft man diese Mischung bei 100°, so enthält der Rückstand $CaHPO_4$. ERLENMEYER (*Z. Chem.* **1860**, 351). Glüht man den beim Auflösen von $Ca_3(PO_4)_2$ in überschüssiger H_2SO_4 und

Abdampfen verbleibenden Rückstand anhaltend, so hinterbleibt Calciumphosphat mit geringen Mengen Sulfat vermischt. Piccard.

6. *Gegen HCl und HNO_3.* — HCl und HNO_3 lösen $Ca_3(PO_4)_2$ leicht und verwandeln es in $CaH_4(PO_4)_2$. 100 T. stark verd. HCl lösen 198 bis 225 T. $Ca_3(PO_4)_2$, ber. 218.3 T. Crum. 100 T. HCl von D. 1.153 (31 % HCl) lösen bei 17° bei einer Verd. mit

T. H_2O:	0	1	4	7	10	13	16	19
T. $Ca_3(PO_4)_2$	25.3	45.0	62.3	64.7	68.0	71.9	69.5	69.7

ber. 67.67; auch HNO_3 zeigt ähnliche, doch nicht so weit gehende Unterschiede. Bischof (*Schw.* 67, (1833) 39). 1 Mol. $Ca_3(PO_4)_2$ wird durch 4 Mol. HCl vollständig in Lsg. gebracht. Schüttelt man mit nur 2 Mol. HCl und filtriert schnell, so ist die Hälfte des P_2O_5 in Lsg. gegangen; läßt man aber stehen, so verschwindet, besonders schnell in der Wärme, sämtliches lösliche P_2O_5 unter B. von $CaHPO_4$, welches dabei auskristallisiert: $CaH_4(PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 = 4CaHPO_4$. Piccard (*Schweiz. polyt. Z.* **11**, 83; *J. B.* **1866**, 168). Beim Verdunsten dieser Lsgg. kristallisieren Verbb. von Calciumphosphat mit $CaCl_2$, vgl. diese. Erlenmeyer. — Die Lsg. in nicht überschüssiger HCl trübt sich beim Kochen, Birnbaum u. Packard (*Z. Chem.* [2] **7**, 137; *J. B.* **1871**, 281), beim Versetzen mit Alkohol, Piccard, mit CH_3CO_2Na; in allen diesen Fällen entsteht ein Nd. von $CaHPO_4$. Aus der Lsg. in HNO_3 wird nach Persoz (*Chim. molécul.* 346) durch Eisessig $CaH_4(PO_4)_2$ gefällt.

7. *Gegen H_3PO_4.* — Ueber die Löslichkeit in H_3PO_4 von verschiedener Konzentration vgl. Causse (*Compt. rend.* **114**, 414; *J. B.* **1892**, 214). Aus der Lsg. in H_3PO_4 kristallisiert bei freiwilligem Verdunsten $CaH_4(PO_4)_2$. Vgl. hierzu auch unter a), sowie bei den sauren Phosphaten, wie auch unter 9).

8. *Gegen organische Säuren.* — Essigsäure, Milchsäure, Aepfelsäure und Weinsäure lösen in gleichem Mol.-Verhältnis wie H_2SO_4 und reichlicher als HCl oder HNO_3, jedenfalls weil die Löslichkeit durch die entstehenden Ca-Salze dieser Säuren selbst erhöht wird. Crum. — Genauere Angaben über die Löslichkeit in Essig- und Citronensäure vgl. bei Rindell.

9. *Löslichkeit bzw. Zersetzung in Wasser.* — Ueber die Abhängigkeit von der Dissoziation vgl. Rindell (*Dissert. Helsingfors* 1899). Das von der Hydrolyse abhängige Gleichgewicht stellt sich nur äußerst langsam ein, wobei sich die freie Säure in der Flüssigkeit anreichert, während $Ca(OH)_2$ gefällt wird. Letzteres wirkt in stärkerem Maße löslichkeitserniedrigend ein, als die freie S. löslichkeitserhöhend wirkt; daher wächst die Menge der gelösten Substanz nicht proportional mit der Menge des lösenden Wassers. Erhöhung der Temp. steigert den Zerfall des Salzes. Beigabe von Alkalisalzen wirkt bald vermindernd, bald vermehrend auf die Menge der in Lsg. gehenden Phosphorsäure. Cameron u. Hurst (*J. Am. Chem. Soc.* 26, 885; *C.-B.* **1904**, II, 971). Es ist fraglich, ob überhaupt ein Gleichgewichtszustand erreicht werden kann. Derselbe wäre jedenfalls bei bestimmter Temp. abhängig von der Menge des festen Phosphats und der Wassermenge. Cameron u. Seidell (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 1454; *C.-B.* **1905**, I, 67).

Hieraus erklären sich die in den folgenden Daten teilweise vorhandenen Widersprüche, indem sich diese Daten nur auf bestimmte Versuchanordnungen beziehen: Nach Warington (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, 983; *J. B.* **1873**, 253) wird das frisch gefällte $Ca_3(PO_4)_2$ durch Kochen mit W. allmählich in die Verb. b) übergeführt; da diese Zers. bereits in k. W. beginnt, so wechselt die Löslichkeit bei 6° bis 8° von 9.9 bis 28.6 mg im l. Ein l. k. W. löst in 7 Tagen 31 mg geglühtes bzw. 79 mg gefälltes $Ca_3(PO_4)_2$. Völcker (*Rep. Br. Assoc.* **1862**, 169; *J. B.* **1862**, 131). Diese Lsg. wird nicht gefällt durch NH_3, dagegen getrübt durch $(NH_4)_2C_2O_4$, Ag-, U- und Ferrisalze, Warington, sowie durch Pb-Salze, Phillips (*Ann. Phil.* 22, 188). Nach dem Einengen reagiert sie sauer. Warington. — In 1 l W. lösen sich 0.009 g $Ca_3(PO_4)_2$; ist das W. mit CO_2 gesättigt, so lösen

sich 0.153 g darin. Von Apatit gehen unter gleichen Verhältnissen nur 0.002 bzw. 0.014 g in Lsg. JOFFRE (*Bull. soc. chim.* [3] 19, 372; *C.-B.* 1898, I, 1263). Löst sich in reinem W. zu etwa 0.75/1000000; die Löslichkeit nimmt in dem Maße zu, als der CO_2-Gehalt des W. zunimmt; ist jedoch gleichzeitig die dem CO_2 entsprechende Menge $Ca(HCO_3)_2$ zugegen, so verringert sich die Löslichkeit noch (auf etwa 0.38/1000000) und wird alsdann von der CO_2-Menge nur wenig beeinflußt. SCHLOESING FILS (*Compt. rend.* **131**, 149; *C.-B.* **1900**, II, 419).

Ein Liter W., welches das gleiche Vol. CO_2 enthält, löst bei 10° in 12 Stunden 0.75 g künstliches $Ca_3(PO_4)_2$, 0.166 g $Ca_3(PO_4)_2$ aus Knochenasche und 0.300 g aus Knochen, welche 20 Jahre lang vergraben waren. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* [3] 3, 11; 4, 536; *J. B.* 1847 u. 1848, 341). Ein Liter W., welches 0.8 Vol. CO_2 enthält, löst 0.61 g $Ca_3(PO_4)_2$. LIEBIG (*Ann.* **106**, (1858) 196). Ein Liter W., welches bei 5° bis 10° ungefähr unter Atmosphärendruck mit CO_2 gesättigt ist, löst 0.527 bis 0.60 g $Ca_3(PO_4)_2$, (enthält es außerdem noch 1% NH_4Cl, so löst es 0.739 g $Ca_3(PO_4)_2$) zu einer schwach sauren Fl., in welcher NH_3 oder Na_2HPO_4, nicht aber $CaCl_2$ eine Trübung hervorruft. Diese Fl. gibt beim Erwärmen in einer völlig gefüllten Flasche bei 80° (wenn NH_4Cl-haltig bei 88°) plötzlich einen Nd. WARINGTON (*J. Chem. Soc.* [2] 4, 296; *J. B.* **1866**, 165).

Nach RINDELL enthält wss. CO_2 von

Millimol CO_2 im Liter	1.95	3.91	7.81	15.63
g CaO	0.11	0.10	0.17	0.44
g P_2O_5	3.32	2.90	1.77	3.30

wenn $Ca_3(PO_4)_2$ Bodenkörper ist. — Ueber die Löslichkeit von Knochenasche vgl. WARINGTON (*J. Chem. Soc.* [2] 9, (1871) 80); über diejenige von Phosphoriten und ähnlichen Prodd. vgl. WILLIAMS (*Chem. N.* 24, 306; *J. B.* 1871, 277). Aus Knochenasche wird durch CO_2-haltiges W. relativ viel Mg ausgezogen, von dem überhaupt der größte Teil in die ersten Lsgg. übergeht. WARINGTON.

10. *Löslichkeit in Salzlösungen.* — Selbst sehr geringe Mengen von Alkalisalzen vergrößern die Löslichkeit des $Ca_3(PO_4)_2$ in Wasser, LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* [3] 3, 11; 4, 536; *J. B.* **1847** u. **1848**, 341), LIEBIG (*Ann.* **106**, 185; *J. B.* 1858, 501). In dieser Weise wirkt namentlich NaCl. THOMSON (*Ann. Phil.* **17**, 12). Vgl. dagegen VÖLCKER (*Rep. Br. Assoc.* **1862**, 169; *J. B* 1862, 301). 1 l kaltes W. welches 2 g NaCl enthält, löst 45.7 mg, bei einem Gehalt von 3 g $NaNO_3$ 33 mg $Ca_3(PO_4)_2$, doch steigt die Löslichkeit nicht proportional dem Salzgehalte. LIEBIG. 1 l W. mit einem Gehalt von $^1/_{12}$ NaCl löst 317.5 mg. LASSAIGNE. In noch höherem Grade steigern NH_4-Verbb. die Löslichkeit in W., so namentlich NH_4Cl (vgl. auch bei 9), welches frisch gefälltes $Ca_3(PO_4)_2$ bereits in der Kälte etwas löst, WÖHLER (*Pogg.* 4, (1825) 166); NH_4NO_3, WITTSTEIN; $(NH_4)_2SO_4$, welches das $Ca_3(PO_4)_2$ so leicht wie $CaSO_4$ löst, LIEBIG (*Ann.* 61, 128; *J. B.* **1847** u. **1848**, 351). 1 l W., welches 1% NH_4Cl enthält, löst bei 7° bis 12.3° 50.5 bis 52.2 mg; 1 l NH_4Cl-Lsg. von 10% löst bei 17.3 g 231 mg. Die Lsg. wird beim Versetzen mit größeren Mengen NH_3 gefällt. WARINGTON. 1 l W., welches 2.3 g $(NH_4)_2SO_4$ enthält, nimmt 76.7 mg $Ca_3(PO_4)_2$ auf. LIEBIG (*Ann.* **106**, 185; *J. B.* 1858, 501). Alte Angaben über die Löslichkeit von nicht frisch gefälltem $Ca_3(PO_4)_2$ in Lsgg. von NH_4-Verbb. vgl. HÜNEFELD (*Arch. der med. Erfind.* **1826**, 520); WITTSTEIN (*Pharm. Viertelj.* 15, 189; *J. B.* 1866, 168). DELKESKAMP (*Crell Ann.* 1798, 2, 226); MORVEAU (*J. polyt. Cah.* 3, 434). — Auf die Löslichkeit in Ammoniumsuccinat machte bereits WITTSTEIN, auf diejenige in Ammoniumcitrat FRESENIUS, NEUBAUER u. LUCK (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 133) aufmerksam; letzteres löst in Lsg. von D. 1.09 bei 30° bis 35° gefälltes $Ca_3(PO_4)_2$ vollständig, nicht aber Phosphorit. FRESENIUS, NEUBAUER u. LUCK. Angaben über die Löslichkeit in Ammoniumsalzlösungen, besonders in solchen organischer Oxysäuren vgl. TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] 35, 548; *Chem. N.* 44, 66; *J. B.* 1881, 1289). — Die Ggw. von $CaSO_4$ erhöht etwas die in Lsg. gehende Menge P_2O_5, dagegen wird dieselbe durch $CaCO_3$ verringert. CAMERON u. SEIDELL. — Reichlicher als in reinem W. löst sich $Ca_3(PO_4)_2$ in wss. Lsg. von Stärkemehl, Tierleim, VAUQUELIN (*J. Phys.* 85, 126) oder anderen organischen Substanzen. Vgl. WÖHLER (*Ann.* 98,

143; *J. B.* **1856**, 803); HAYES (*Edinb. phil. J.* 5, 378; *C.-B.* **1857**, 446). In 1 l wss. Eiweißlsg. von 7 % lösen sich 3 g frisch gefälltes $Ca_3(PO_4)_2$. MERCADANTE (*Ber.* 8, (1875) 1357).

	Berechnet von WARINGTON.	FUCHS.	BERZELIUS.	WARINGTON. 1)	WARINGTON. 2)
3CaO	54.19	54.35	53.37	53.90	54.78
P_2O_5	45.81	45.65	46.66	46.10	45.22
$Ca_3(PO_4)_2$	100.00	100.00	100.03	100.00	100.00

Die von FUCHS (*Schw.* **24**, (1818) 124) analysierte Substanz war dargestellt durch Fällen einer Lsg. von 100 T. Doppelspat in HCl mit $(NH_4)H_2PO_4$ und überschüssigem NH_3; er erhielt hierbei 103.04, ber. 103.33 T. $Ca_3(PO_4)_2$. Die Sbst. von BERZELIUS war erhalten durch unvollständiges Fällen einer ammoniakalische Lsg. von $CaCl_2$ mit $(NH_4)_2HPO_4$. WARINGTON fügt zu $(NH_4)_2HPO_4$ einen großen Ueberschuß von NH_3 und fällt 1) durch sehr wenig, 2) durch eine etwa zur Hälfte genügende Menge NH_3. — Der im Vakuum getrocknete Nd. enthält 10.24 % H_2O, ber. für zwei Mol. 10.40 %, von dem beim Erhitzen auf 100° 6.35 % entweichen. WARINGTON. Der aus ammoniakalischer $CaCl_2$-Lsg. durch Zusatz von Na_2HPO_4 gefällte Nd. besitzt die Zus. $Ca_3(PO_4)_2,5H_2O$, WITTSTEIN (*Pharm. Viertelj.* **15**. 189; *J. B.* **1866**, 168) Der aus ammoniakalischer $CaCl_2$-Lsg. durch Na_2HPO_4 gefällte Nd. besitzt lufttrocken die Zus. $Ca_3(PO_4)_2,5.5H_2O$; er enthält nach drei Jahren noch 3.5 und nach dem Trocknen bei 100° noch 1 Mol. H_2O. LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] **69**, 286; *J. B.* **1852**, 361). Bezügl. Beimengung basischer Verbb. vgl. b).

d) $8CaO,3P_2O_5$. — Natürlich als wasserhaltiges Mineral unter dem Namen *Zeugit*. — Man fällt mit überschüssigem NH_3 versetzte H_3PO_4 durch eine unzureichende Menge $CaCl_2$. BERZELIUS (*Ann.* **53**, (1845) 286). Verwendet man überschüssiges $CaCl_2$ und läßt 24 Stunden lang stehen, so wird $Ca_3(PO_4)_2$ erhalten. BERZELIUS. WARINGTON (*J. Chem. Soc.* [2] **4**, 302; *J. B.* **1866**, 165) erhielt die Verb. c), als er stark ammoniakalisches Na_2HPO_4 mit einer ungenügenden Menge $CaCl_2$ fällte. — Man fällt eine saure Lsg., welche P_2O_5 und CaO, jedoch ersteres im Ueberschuß enthält, mit NH_3; vgl. jedoch oben die Angaben von FUCHS und von WARINGTON. — Wird aus Lsgg. von Calciumphosphaten in HCl oder aus sauren Mischungen von Ca-Verbb. und von Na_2HPO_4 durch Natriumborat gefällt. TISSIER (*Compt. rend.* **38**, 192; *J. B.* **1854**, 299). — Die im Vakuum getrocknete Verb. verliert beim Glühen 9.65, die bei 100° getrocknete 5.37 % H_2O, der Formel 8CaO, $3P_2O_5,H_2O$ mit 4 bzw. 2 Mol. H_2O entsprechend; ber. 9.24 bzw. 5.81 %. WARINGTON. — Amorph, gallertartig und halb durchscheinend, nach dem Glühen dicht und etwas glänzend. BERZELIUS. Reagiert neutral, erteilt sd. W. stark saure Rk. Wird aus seiner Lsg. in Säuren durch NH_3 wieder gefällt. WARINGTON.

	Berechnet von WARINGTON.	BERZELIUS.	WARINGTON.		
8CaO	51.26	51.5	52.02	52.53	51.73
$3P_2O_5$	48.74	48.5	47.98	47.47	48.27
$8CaO,3P_2O_5$	100.00	100.0	100.00	100.00	100.00

e) $CaHPO_4$. (*Zweidrittel gesättigtes*). — Natürlich als *Brushit* mit 2 Mol. H_2O in Form von Kristallen im Guano, ebenso mit 1.5 Mol. H_2O als *Metabrushit*. Die sog. Belugensteine, Konkretionen in den Harnwegen des Hausens und Störs, besitzen gleichfalls die Zus. $CaHPO_4,2H_2O$. WÖHLER (*Ann.* **51**, 437; *J. B.* **1849**, 230), MERMET u. DELACHANAL (*Ber.* 7, (1874) 1039). Ferner in Form von Kristallnadeln im Medullargewebe der Tectonia grandis, einer ostindischen Pflanze, PLES (*Rep. chim. appl.* 2, 141; *J. B.* **1860**, 531); häufig auch als pathologische Konkretionen im Tierkörper. HASSAL (*Proc. Roy. Soc.* **10**, 281; *J. B.* **1860**, 589). Im Jarvis-Island-Guano findet sich $CaHPO_4$ neben $Ca_3(PO_4)_2$. LIEBIG (*C.-B.* **1861**, 264).

α) Darstellung. — 1. Tropft man Na_2HPO_4 in überschüssiges $CaCl_2$, so fällt $CaHPO_4$ aus, jedoch verunreinigt mit der Verb. d).. BERZELIUS (*Ann.* **53**, (1845) 286). Tropft man umgekehrt $CaCl_2$ in eine Lsg. von Na_2HPO_4, so entsteht zwar auch hier anfänglich $CaHPO_4$, welches jedoch, solange noch überschüssiges Na_2HPO_4 vorhanden ist, unter Abgabe von P_2O_5 in die Verb. d) übergeht: $4CaHPO_4 = Ca_4H(PO_4)_3 + H_3PO_4$; diese H_3PO_4 bildet dann NaH_2PO_4. BERTHOLLET (*Statique Chim.* **1**, 117). BERZELIUS. Daher wird die

anfangs alkal. Fl. bei der Fällung neutral, endlich sauer, und liefert dann nur $CaHPO_4$. WARINGTON. Nach DAVIS (*Chem. N.* 25, 258; *J. B.* **1872**, 238) reagiert $(NH_4)NaHPO_4$ genau wie Na_2HPO_4. — 2. Natürliche, karbonatreiche Phosphate werden in HCl gelöst und die filtrierte Lsg., welche $CaCl_2$, $CaH_4(PO_4)_2$ und H_3PO_4 enthält mit soviel desselben natürlichen Phosphats versetzt, daß nahezu sämtliche H_3PO_4 und $CaH_4(PO_4)_2$ in $CaHPO_4$ verwandelt wird. Die vollständige Neutralisation geschieht durch Kalkmilch. GHISLAIN (*D. R.-P.* 119327 (1900); *C.-B.* **1901**, I, 922). — 3. Man löst 50 g $CaH_4(PO_4)_2,H_2O$ in 1 l W., versetzt mit 25 g Essigsäure, filtriert, fügt einige ccm Alkaliacetatlsg. hinzu und läßt mehrere Tage stehen. CAUSSE (*J. Pharm. Chim.* [5] **21**, (1890) 244; *Bull. soc. chim.* [3] **5**, (1891) 154; *C.-B.* **1890**. I, 1056). — 4. 1500 ccm einer gesättigten Lsg. von Na_2HPO_4 werden mit 500 ccm einer solchen von $CaCl_2$ und 100 ccm rauchende HCl versetzt, darauf einige Tropfen Alkaliacetatlsg. hinzugefügt und stehen gelassen. CAUSSE. — 5. Versetzt man eine Lsg. von $CaH_4(PO_4)_2$ mit NH_3, so fällt die Hälfte der H_3PO_4 als $CaHPO_4$ aus, die andere Hälfte bleibt als NH_4-Salz in Lsg. Versetzt man diese Lsg. wieder mit $CaCl_2$, so fällt der Rest der H_3PO_4 als $CaHPO_4$ aus und NH_4Cl bleibt in Lsg. Letztere Rk. verläuft jedoch wahrscheinlich in mehreren Phasen: Zuerst bildet sich neben NH_4Cl tertiäres und primäres Calciumphosphat; von diesen wird das letztere durch das W. in $Ca_3(PO_4)_2$ und H_3PO_4 gespalten, welche dann erst unter B. von $CaHPO_4$ miteinander reagieren. Auf Grund dieser Rkk. ist folgendes Verfahren empfehlenswert: 1 kg weiß gebrannte Knochenasche wird mit h. W. angerührt und allmählich mit 1.454 kg roher HCl. D. 1.17, versetzt. Darauf gibt man 3 l h. W. hinzu, filtriert und verdünnt auf 10 l. In das Filtrat läßt man langsam ein Gemisch von 442 g NH_3, D. 0.925, in der zwanzigfachen Menge W. fließen, filtriert die noch schwach saure Fl. wieder und trocknet den ausgewaschenen Nd. bei 60°. Enthält, so dargestellt, 4 (vgl. unten) Mol. H_2O. BARILLÉ (*Rep. de Pharm.* **1897**, 529; *Pharm. C.-H.* **39**, 24; *C.-B.* **1898**. 434). — 6. Man fällt die Lsg. von Knochenerde in HCl mit Alkohol. PICCARD (*Schweiz. polyt. Z.* **11**, 83; *J. B.* **1866**, 168).

Ueber die Darst. in Form von *Monetit* bzw. *Brushit* vgl. die betr. Hydrate. In deutlich *kristallinischer* Form wird es außerdem erhalten durch langsames Zusammenbringen von $CaCl_2$ mit Na_2HPO_4 unter Benutzung eines Diaphragmas. VOHL (*Ann.* **88**, (1853) 114), welches auch durch eine Wasserschicht gebildet werden kann. DREVERMANN (*Ann.* **87**, (1853) 120); ferner durch Einw. von $(NH_4)_2HPO_4$ auf Kalkstein unter Mitwirkung von CO_2, BECQUEREL (*Compt. rend.* **34**, 573; *J. B.* **1852**, 8), oder von k. wss. H_3PO_4 auf gepulvertes $CaCO_3$. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 424; *J. B.* **1860**, 72). — Ferner in kristallinischer Form durch Auflösen des gefällten, amorphen, in einer schwachen S. und Stehenlassen oder Erwärmen. BOEDEKER (*Ann.* 69, 206; *J. B.* **1849**, 229) fällt $CaCl_2$ mit einem geringen Ueberschuß von Na_2HPO_4, löst die Hälfte des Nd. in der genau ber. Menge k. HCl oder HNO_3, fügt die andere Hälfte hinzu und läßt 48 Stunden lang stehen. BAER (*Pogg.* **75**, 152; *J. B.* **1847** u. **1848**, 340) fällt eine stark essigsaure Lsg. von Na_2HPO_4 mit $CaCl_2$. VORBRINGER (*Z. anal. Chem.* **9**, 457; *J. B* **1870**, 962) übersättigt eine Lsg. von Knochenasche in HCl mit NH_3, löst den Nd. in Essigsäure, scheidet durch gelindes Erwärmen das Fe in Form von $FePO_4$ ab und verdampft das Filtrat langsam. PERCY (*Phil. Mag.* [3] **26**, 194; *Chem. Gaz.* **49**, 162; *J. B.* **1849**, 230) löst frisch gefälltes $CaHPO_4$ durch Einleiten von CO_2 und läßt freiwillig verdunsten, wobei Kristallschuppen entstehen. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **2**, 236) *J. B.* **1872**, 237) leitet das CO_2 in das Gemisch von Na_2HPO_4 und $CaCl_2$. Auch aus der Lsg. von $Ca_3(PO_4)_2$ in mit CO_2 gesättigten W. kristallisiert diese Verb., jedoch verunreinigt mit $CaCO_3$. WARINGTON. DUSART u. PELOUZE (*Compt. rend.* **66**, 1327; *J. B.* **1868**, 197). Auch aus der Lsg. von $Ca_3(PO_4)_2$ in SO_2 wird es durch A. gefällt. GERLAND.

Bildungswärme aus CaO und H_3PO_4 (1 Aeq. gel. in 1 l W. von 16°): 24.50 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **87**, 575; *J. B.* **1878**, 97). Bei der Fällung des amorphen Nd. aus Na_2HPO_4 und $CaCl_2$ werden zunächst 2.92 Kal.

gebunden, darauf werden beim Kristallinischwerden 2.87 Kal. frei, so daß die Gesamtwirkung fast Null ist. Die Präzipitationswärme der Verb. $CaHPO_4,2H_2O$ aus den gelösten Komponenten beträgt 26.90 Kal. JOLY (*Compt. rend.* **103**, 1197; *J. B.* **1886**, 209).

Außer der wasserfreien Verb. existiert wahrscheinlich nur noch ein Dihydrat, obgleich verschiedene andere Hydrate — s. unten — angeblich dargestellt sind.

β) Wasserfrei. — Durch Vermischen sd. Lsgg. von Na_2HPO_4, $CaCl_2$ und Essigsäure, jedoch stets vermischt mit etwas $Ca_3(PO_4)_2$. MILLON (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 195). Meßbare, künstliche (Monetit) Kristalle erhält man durch Eintragen von $CaCO_3$ in H_3PO_4, D. 1.05, Abfiltrieren des sich zuerst ausscheidenden Brushits und mehrstündiges Erhitzen der Fl. im Rohr auf 155°; auch durch Erhitzen von Brushit mit W. auf 150°. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **26**, 11; *C.-B.* **1903**, II, 801). — Die wasserfreie Form entsteht im allgemeinen durch Kochen von $CaH_4(PO_4)_2$ mit W. oder Alkohol. ERLENMEYER, DEBRAY u. a. — Kleine, sehr dünne Kristalle, DEBRAY, welche sich in der Glühhitze unter Abgabe von W. in $Ca_2P_2O_7$ verwandeln. Schmilzt vor dem Lötrohr schwierig zu einem farblosen Glase. BAER. — Triklin prismatisch. a : b : c = 0.6467 : 1 : 0.8744. α = 64°57′; β = 90°17′; γ = 94°22′. Tafeln nach b{010}, mit den Randflächen r{101}, ϰ{121}, ρ{10$\bar{1}$}, ζ{1$\bar{2}\bar{1}$}, a{100}. (100) : (010) = *85°38′; (10$\bar{1}$) : (010) = *83°27′; (1$\bar{2}\bar{1}$) : (0$\bar{1}$0) = *47°41′; (121) : (010) = 44°15′; (121) : (1$\bar{2}$1) = *68°57′; (100) : (10$\bar{1}$) = 38°6′. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **27**, (1904) 120). GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 820).

γ) Mit 2 Mol. H_2O. — Der Brushit bildet weiße oder gelbliche, dünne, bis 8 mm lange, monokline Prismen. Die künstlich dargestellte Verb. bildet einen perlglänzenden, kristallinischen Nd., welcher aus mikroskopischen Tafeln und Prismen besteht. BÖDEKER. Nach BARILLÉ's Methode dargestellt (mit 4 Mol. H_2O?) bildet es ein leichtes, schneeweißes, aus glänzenden, hexagonalen Blättchen bestehendes Pulver. Nach CAUSSE Rhomboeder. Meßbare Brushitkristalle erhält man, wenn man gefälltes $CaHPO_4$ in der Kälte bis zur Sättigung in 25 %iger Essigsäure löst und einen bis zwei Liter dieser Lsg. bei gewöhnlicher Temp. verdunsten läßt. — $D.^{15}$ 2.317. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **26**, 11; *C.-B.* **1903**, II, 801). — Verliert sein Kristallwasser bei 100° erst in 150 Stunden, schneller im Luftstrome, wenn man es mit W. kocht oder es bei 100° mehrmals mit W. befeuchtet. ERLENMEYER. Das bei 120 bis 150° getrocknete Salz hält noch 1/5 des ursprünglich vorhandenen W. zurück, welches es erst beim Glühen abgibt. BÖDEKER. Die Geschwindigkeit der Entwässerung bei 100° scheint stark von der Feinheit der Kristalle abhängig zu sein. Eine Probe hatte bereits nach sieben Stunden bei 95° sämtliches W. verloren (gef. 20.15 %, ber. 20.93 %). BASSETT (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 34). Das sich beim Stehen der Lsg. von $Ca_3(PO_4)_2$ in Essigsäure ausscheidende Dihydrat verliert bei 100° noch kein W., auch gibt es keine bestimmte Temp., bei welcher es gerade zwei Mol. H_2O abgibt; es ist ihm daher die Konstitution: $P(OH)_4O(CaOH)$ zuzuerteilen. DAVIES (*Chem. N.* **64**, 287); vgl. hierzu KRAUT (*Chem. Ztg.* **1892**, 1; *J. B.* **1892**, 2515). — Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.6221 : 1 : 0.3415; β = 95°18′. Die natürlichen Kristalle zeigen: b{010}, n{310}, q{011}; künstliche nach ϰ{341}, ζ{32$\bar{1}$}, c{001}. (310) : (010) = 78°20′; (321) : (010) = 69°47′; (341) : (010) = 55°49′; (32$\bar{1}$) : (310) = 32°26′; (321) : (341) = 99°30′. Vollkommen spaltbar nach {010} und {30$\bar{1}$}. DANA. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 833).

δ) Mit anderem Wassergehalt. — Fällt man eine Lsg. von $Ca_3(PO_4)_2$ in HCl mit NH_3, so ist zwar der Wassergehalt des ausfallenden $CaHPO_4$ ein mit der Temp. wechselnder, jedoch zeigt die mikroskopische Betrachtung sowie die aus dem Wassergehalt und der Temp. konstruierte Kurve, daß stets nur Gemische von wasserfreiem Salz und Dihydrat, aber keine anderen definierten Hydrate vorliegen. Fällt man in der beschriebenen Weise, so

hängt der Punkt, in welchem sich der Nd. von $CaHPO_4$ oder dessen Dihydrat auszuscheiden beginnt, nicht nur von der Acidität, sondern auch von der Temp. ab. BASSETT (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 34). Andere Hydrate, besonders das von RINDELL angegebene Hydrat $CaHPO_4,1.5H_2O$ scheinen nach BASSETTS Versuchen (auch Tensimeterversuche) nicht zu existieren. Die Existenz des Minerals Metabrushit, bzw. dessen chemische Zus. hält BASSETT für nicht genügend erwiesen.

Von anderen Hydraten wurde beschrieben: 1. *Mit* 1/6 *Mol.* H_2O. — Fällt aus der Lsg. von $Ca_3(PO_4)_2$ in H_3PO_4 beim Kochen aus. Enthielt 40.21 % CaO, 50.70 % P_2O_5, 8.65 % H_2O; ber. 41.17 % CaO, 52.21 % P_2O_5, 6.62 % H_2O. VORBRINGER (*Z. anal. Chem.* **9**, 457; *J. B.* **1870**, 962). Nach dem Trocknen über konz. H_2SO_4 wasserfrei. BIRNBAUM. — 2. *Mit* 0.5 *Mol.* H_2O. — Aus der Lsg. von $Ca_3(PO_4)_2$ in wss. SO_2 beim Fällen mit A., nach dem Auswaschen mit A., dann mit k. W. und Trocknen im Dampfbade. Enthielt 39.23 % CaO und 49.49 % P_2O_5; ber. 38.62 und 48.96 %. GERLAND (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 104). — 3. *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Durch Erhitzen der essigsauren Lsg. von $Ca_3(PO_4)_2$ auf 50 bis 60°. MILLOT (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 195). — 4. *Mit* 1.5 *Mol.* H_2O. — Natürlich als *Metabrushit*. D. 2.29 bis 2.36, Härte 3.25. Unvollkommene Kristalle des monoklinen Symstems. Künstlich durch Fällen einer Lsg. von Na_2HPO_4 mit $CaCl_2$ (bei umgekehrtem Verfahren entsteht Dihydrat). RAEWSKY (*Compt. rend.* **26**, (1848) 205). Den gleichen Wassergehalt zeigt der sich aus saurer Lsg. sehr langsam abscheidende Nd. Rhombisch, isomorph mit Pharmakolith. SKEY (*Chem. N.* **22**, 61; *J. B.* **1870**, 282). Den gleichen Wassergehalt beobachtete DELATTRE (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 358) auch beim Entwässern des Dihydrats bei 150°, offenbar jedoch nur zufällig. Gef. 44.01 % CaO, 55.83 % P_2O_5; ber. 44.09 % CaO, 55.91 % P_2O_5. DELATTRE. — 5. *Mit* 2.5 *Mol.* H_2O. — Scheidet sich angeblich aus der Lsg. von $CaH_4(PO_4)_2$ beim Neutralisieren mit $CaCO_3$ in körniger Form aus. DUSART u. PELOUZE. DEBRAY sowie WARINGTON fanden hierbei den normalen Wassergehalt.

Auch über die Temp., bei welcher das W. entweicht, sind sehr verschiedene Angaben gemacht, vgl. oben, Dihydrat.

ε) *Chemisches Verhalten und Löslichkeit.* — Beim Ueberleiten von trockenem NH_3 über das Dihydrat findet Rk. statt nach: $3CaHPO_4,2H_2O + 2NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_2HPO_4 + 6H_2O$. Es läßt sich beweisen, daß hierbei nicht etwa $(NH_4)CaPO_4$ oder $(NH_4)_2CaH_2(PO_4)_2$ gebildet wird. BASSETT (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 50). — Das Salz wird durch anhaltendes Schütteln mit k. W., REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **2**, 236; *J. B.* **1872**, 237), schneller durch sd. W. zersetzt, lockert sich auf, wird undurchsichtig und undeutlich kristallinisch und verleiht dem W. stark saure Rk. Daß beim Kochen von $CaHPO_4$ mit W. $CaH_4(PO_4)_2$ in Lsg. geht und $Ca_3(PO_4)_2$ gebildet wird, bemerkte bereits MILLOT; daß sich hierbei Gleichgewichtszustände bilden, sprach zuerst DELATTRE (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 367) aus. Die bei der Lsg. in W. eintretende teilweise Zers. bringt es mit sich, daß sich das Gleichgewicht erst allmählich einstellt. Bei Anwendung von weniger als 10 g $CaHPO_4$ auf einen Liter W. dauert dies 252 Stunden. Alsdann ist das Verhältnis von H_3PO_4 zu CaO in Lsg. = 1.56, während es anfänglich nur 1.13 beträgt. RINDELL (*Compt. rend.* **134**, 112; *C.-B.* **1902**, I, 394). Nach CAMERON u. SEIDELL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1454; *C.-B.* **1905**, I, 67), ist die Zers. des $CaHPO_4$ bei der Lsg. nicht sehr beträchtlich. Ggw. von $CaSO_4$ setzt die in Lsg. vorhandene Menge H_3PO_4 herab, desgl. $CaCO_3$, während CO_2 die Menge der H_3PO_4 erhöht. CAMERON u. SEIDELL. — Werden zur Lsg. immer neue Mengen W. angewandt, so geht anfangs $CaH_4(PO_4)_2$ in Lsg., während schließlich $Ca_3(PO_4)_2$ zurückbleibt. Dabei ist der Gang der Löslichkeit schwankend, die Konzentration sinkt anfangs, steigt dann wieder bis zu einem Maximum von 3.0 Millimol PO_4 und 1.7 Ca im Liter, was ca. 90 % $CaH_4(PO_4)_2$ entspricht, und fällt schließlich sehr schnell. Die Konzentration an PO_4 ist anfangs erheblich größer, sinkt dann aber schneller als diejenige des Ca. Diese und noch andere Verhältnisse lassen die Annahme zu, daß zwischen $CaHPO_4$ und $Ca_3(PO_4)_2$ ein Mittelglied existiert (vgl. d), welches zeitweilig im Bodenkörper enthalten ist. Es war jedoch nicht möglich, die Zus. dieses Mitgliedes festzustellen. RINDELL (*Unters. üb. Löslichk. einiger Kalkphosphate, Helsingfors* **1899**); BUCH (*Z. anorg. Chem.* **52**, 325; *C.-B.* **1907**, I, 697).

Löslichkeit von $CaHPO_4$ in CO_2-freiem W. bei

Temp.:	30°	40°	50°	60°	68°	72.9°	100.1°
g CaO im l:	0.0414	0.0590	0.0667	0.0723	0.0985	0.1031	0.1046
g P_2O_5 im l:	0.0866	0.1364	0.1630	0.1747	0.2234	0.2478	0.2461

Löslichkeit von $CaHPO_4,2H_2O$ in CO_2-freiem W. bei

Temp.:	24°	30°	40°	50°	60°	68°	72.9°	100.1°
g CaO im l:	0.0806	0.0954	0.1557	0.2617	0.4347	0.3409	0.3154	0.3109
g P_2O_5 im l:	0.1678	0.2066	0.3434	0.6182	1.0530	0.8245	0.7624	0.7591

Die Hydratationsstufe ist also von wesentlichem Einfluß auf die Löslichkeit. RINDELL. Das Dihydrat löst sich z. B. auch unverändert innerhalb einer Stunde in der genügenden Menge von ammoniakalischem Ammoniumcitrat, während die wasserfreie Verb. sich selbst nach zwölf Stunden unter gleichen Umständen nicht völlig gelöst hat. Eine Probe von Dihydrat, welche fünf Jahre lang in einer verschlossenen Flasche gestanden und dabei etwas H_2O verloren hatte, löste sich gleichfalls nicht mehr vollständig. MILLOT (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 194). Auch in CO_2-haltigem W. ist die Löslichkeit verschieden. Bei einem CO_2-Gehalt von

Millimol im l:	1.95	3.91	7.81	15.63
lösen sich bei 30° aus $CaHPO_4,2H_2O$ Millimol CaO:	1.67	1.71	1.92	2.80
und P_2O_5:	2.65	2.50	2.20	2.98
dagegen aus $CaHPO_4$ Millimol CaO:	0.93	1.04	1.54	2.32
und P_2O_5:	1.24	1.31	1.85	2.40

RINDELL. Nach JOLY u. SOREL (*Compt. rend.* **118**, 738; *J. B.* **1894**, 574), soll beim Kochen mit W. vollständige Spaltung in $Ca_3(PO_4)_2$, welches ausfällt, und $CaH_4(PO_4)_2$, welches in Lsg. bleibt, eintreten. Bei längerem Kochen soll sich teilweise Rückverwandlung zeigen und bei konzentrierteren Lsgg. ein konstant zusammengesetztes Prod., $Ca_3(PO_4)_2.8CaHPO_4,2H_2O$, in kleinen Kristallen bilden. Vgl. hierzu VIARD (*Compt. rend.* **127**, 178; *C.-B.* **1898**, II, 469). — Bei folgenden älteren Angaben wurde nicht beachtet, daß sich CaO und P_2O_5 nicht im ursprünglich vorhandenen Verhältnis lösen: 1000 T. W. lösen 0.135 bis 0.152 T. $CaHPO_4,2H_2O$; diese Lsg. trübt sich beim Kochen, BIRNBAUM; 1000 T. W. lösen 0.28, nach dem Sättigen mit CO_2 0.66 T. DUSART u. PELOUZE. Die nach BARILLÉ dargestellte Verb., vgl. oben, löst sich in 600 T. reinem W. und zu 0.069 T. in CO_2-haltigem Wasser. BARILLÉ. — In 1 l W., welches 2.2 g $(NH_4)_2SO_4$, 2 g NaCl oder 3 g $NaNO_3$ enthält, lösen sich 79.2, 66.3 oder 78.9 mg $CaHPO_4$. LIEBIG. Genauere Angaben über die Löslichkeitserhöhung durch Neutralsalze vgl. bei RINDELL; aus diesen geht hervor, daß NaCl und NH_4NO_3 ungefähr gleichstark wirken, Natriumacetat dagegen größere Mengen CaO löst; besonders reichlich löst Ammoniumcitrat, vielleicht infolge von Komplexbildung. Aeltere kaum stichhaltige Erklärungsversuche über die Löslichkeitserhöhung z. B. HERZFELD u. FEUERLEIN (*Ber.* **14**, (1881) 191).

Löst sich sehr langsam, jedoch schließlich vollständig in wss. NH_4Cl, welches beim Kochen zuerst P_2O_5 entzieht und calciumreichere Prodd. bildet. KRAUT (*Arch. Pharm.* [2] **111**, (1862) 102). — Sll. in wss. SO_2; bewirkt, wenn in W. verteilt, erhöhte Absorption des eingeleiteten SO_2. Bei Ueberschuß an $CaHPO_4$ zeigt der ungelöste Rest die ursprüngliche Zus.; die Lsg. enthält CaO, P_2O_5 und SO_2 ungefähr im Verhältnis 2 : 1 : 2. Sie verliert das SO_2 leichter als die Lsg. des $Ca_3(PO_4)_2$ in SO_2; das Entweichen findet im Vakuum oder beim Kochen unter Aufbrausen statt, wobei $CaHPO_4$, vermengt mit etwas $CaSO_3$, ausfällt. GERLAND (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 123; *J. B.* **1871**, 280). — HCl und HNO_3 lösen sehr leicht, Essigsäure löst schwieriger. BERZELIUS, BAER. Verd. Essigsäure löst reichlicher als konz., doch löst 1 Mol. Essigsäure im Maximum etwas mehr als 1/3 Mol. P_2O_5 heraus. BIRNBAUM. Genauere Daten über die Löslichkeit in Essigsäure (und Citronensäure) bei RINDELL. In der wss. Lsg. von Natriumacetat löst es sich leichter als in W.; diese Lsg. trübt sich beim Kochen; vgl. oben. BIRNBAUM. Löslich in Milchsäure. CAUSSE. — Ueber die Löslichkeit in H_3PO_4 vgl. $CaH_4(PO_4)_2$, auch CAUSSE (*Compt. rend.* **114**, 414; *Bull. soc. chim.* [3] 7, 165; *J. B.* **1892**, 214). — Beim vierstündigen

Kochen mit W. und der äq. Menge Na_2CO_3 oder K_2CO_3 werden 25.36 bzw. 33.23 % des $CaHPO_4$ zersetzt; umgekehrt verwandelt Kochen mit äq. Mengen Na_2HPO_4 bzw. K_2HPO_4 39.00 bzw. 41.00 % $CaCO_3$ in $CaHPO_4$. Malaguti.

	Berechnet von Bassett.	Berzelius.	Bödeker.	Baer.	Bassett.
2CaO	32.60	35.42	32.50	32.52	32.71
P_2O_5	41.24	41.90	41.44		41.20
$5H_2O$	26.16	22.68	26.06	26.08	26.12
$CaHPO_4,2H_2O$	100.00	100.00	100.00		100.03

f) $Ca_2H_5(PO_4)_3$ (?). — Man sättigt eine wss. Lsg. von H_3PO_4 mit $Ca_3(PO_4)_2$ oder $8CaO,3P_2O_5$, vermischt die Lsg. mit A., wäscht den ausfallenden weißen Nd. mit A. aus und trocknet ihn. — Weißes Pulver, enthält nach dem Glühen auf 4 Mol. CaO, 3 Mol. P_2O_5. Geschmack sauer; rötet Lackmus. W. zerlegt, wobei $CaH_4(PO_4)_2$ in Lsg. geht und $CaHPO_4$ zurückbleibt. Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* 2, (1816) 167). Nach Raewsky (*Compt. rend* 26. 205; *J. B.* 1847 u. 1848, 340) wird $CaH_4(PO_4)_2$ durch A. in H_3PO_4 und $3CaO, 2P_2O_5,4H_2O$ zerlegt. Millot (*Compt. rend.* 78, (1874) 1138) erteilt dem so erhaltenen Prod. die Zus. $Ca_3H_6(PO_4)_4,2H_2O$ nach dem Trocknen bei 100°. Nach Piccard enthält der aus der Lsg. von CaO in H_3PO_4 gefällte und geglühte Nd. 42.7 % CaO, was der Formel $17CaO, 9P_2O_5,10H_2O$ oder $16(CaHPO_4,CaH_4(PO_4)_2$ entspricht; ber. für $17CaO,9P_2O_5$ 42.60 % CaO; für $4CaO,3P_2O_5$ 34.46 % CaO. Aus der Mischung von $CaCl_2$ mit H_3PO_4 oder aus der Lsg. von Knochenasche in HCl wird auf Zusatz von A. die Verb. $CaHPO_4$ gefällt. Piccard. Auch durch Kochen von $CaH_4(PO_4)_2,H_2O$ mit absol. A. wird $CaHPO_4$ erhalten. Erlenmeyer.

g) $CaH_4(PO_4)_2$. (*Eindrittel gesättigtes.*) *α) Wasserfrei.* — 8.65 g reines, gefälltes $CaCO_3$ werden in eine konz. Lsg. von H_3PO_4, dargestellt aus 25 g gelbem P. eingetragen und die Lsg. in einer Porzellanschale bei konstanter Temp. von 160° im Luftbade eingedampft. Nach 6½ Stunden ist die Ausscheidung praktisch vollendet, worauf bei möglichst gleicher Temp. durch eine Siebplatte schnell abgesaugt, sehr schnell mit Aceton, dann mit Ae. gewaschen wird. — Lange, glänzende Prismen, an feuchter Luft allmählich in Monohydrat übergehend; Gewichtszunahme nach 24 Stunden 7.47 %, ber. 7.69 %. — Trockenes gasförmiges NH_3 wird bei gewöhnlicher Temp. wenig, bei erhöhter schneller absorbiert unter B. einer Verb. $(NH_4)_2CaH_2(PO_4)_2$; es läßt sich beweisen, daß hierbei nicht primär eine Spaltung in $CaHPO_4$ und H_3PO_4 eingetreten ist. Bassett (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 55).

		Bassett.
CaO	23.93	24.08
P_2O_5	60.68	60.60
H_2O	15.39	16.43
$CaH_4(PO_4)_2$	100.00	100.91

β) Mit 1 *Mol.* H_2O. 1. *Darstellung.* — 1. Man verdunstet die Lsg. eines der vorigen Salze in HNO_3 oder H_3PO_4 zur Kristallisation. Berzelius. Bei Benutzung von HCl erhält man ein Doppelsalz mit $CaCl_2$, vgl. dieses. Erlenmeyer. Beim Verdunsten der Lsg. in H_3PO_4 über konz. H_2SO_4 erhält man Kristalle, welche man unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung abpressen und umkristallisieren kann. Birnbaum. Aus der Lsg. von $CaHPO_4$ in der ber. Menge H_3PO_4 ist die Verb. nur bei sehr langsamem Eindampfen unzersetzt erhältlich. Prunier u. Jouve (*J. Pharm. Chim.* [6] 10, 529; *C.-B.* 1900, I, 92). Stocklasa (*Listy Chemické* 13, 203, 240, 273; *Landw. Versuchsstat.* 28, 197; *J. Chem. Soc.* 58, 695; *J. B.* 1890, 535) benutzt H_3PO_4 von 31 % zur Auflösung von $CaHPO_4$, kristallisiert dann um und wäscht mit absol. A. und Aether. Das Salz des Handels, welches infolge eines Gehaltes an H_3PO_4 nicht kristallisiert, kann durch Digestion mit $CaHPO_4$ und Eindampfen in gelinder Wärme gereinigt und gut kristallisiert erhalten werden. Pointet (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 254; *J. B.* 1891, 487). — 2. Irgend ein Calciumphosphat wird in starker HCl gelöst und die Lsg. mit Kreide versetzt, bis die Entwicklung von CO_2 aufhört. Nach dem Absitzen der Lsg. zieht man dieselbe ab und läßt sie durch Abkühlen kristallisieren. Es ist notwendig, daß sowohl die HCl als die entstehende Lsg. unverdünnt bleiben. Whittbread (*Engl. Pat.* 2398, (1875); *Ber.* 10, (1877) *Ref.* 417).

Bildungswärme aus $^1/_2CaO$ und H_3PO_4 (1 Aeq. gelöst in 6 l W. von 16°): 14.80 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* 87, 575; *J. B.* 1878, 97).

2. *Eigenschaften und Verhalten.* — Dünne, rhombische Tafeln von 15 mm Seitenlänge. ERLENMEYER. D. 2.020. SCHRÖDER (*Ber.* 12, 126; *J. B.* 1879, 34). — Triklin pinakoidal; a : b : c = 0.4753 : 1 : 0.5448; α = 98°40'; β = 118°21'; γ = 83°16'. Tafeln nach b{010} mit den Randflächen q{1̄20}, p{1̄10}, a{100}, t{12̄0}, c{001}, r{011}, s{1̄21}, o{111̄}. Immer Zwillinge nach b. (100) : (010) = *93°0'; (100) : (001) = *62°14'; (010) : (001) = *83°45'; (111̄) : (010) = 74°4'; (111̄) : (100) = *55°24'; (1̄21) : (010) = 44°7'; (1̄21) : (001) = 68°43'; (110) : (010) = 69°38'; (110) : (001) = 61°18'; (011) : (010) = 59°14'; (001) : (001) = 12°30'. HAUSHOFER, GROTH (*Chem. Kryst.* II, 1908, 830).

Reagiert sauer. Ist hygroskopisch. BERZELIUS. Ist in völlig reinem Zustande nicht hygroskopisch, spaltet jedoch schon im geschlossenen Gefäß freie H_3PO_4 ab. STOCKLASA. Die glänzenden, mäßig harten Kristalle bewahren ihren Glanz über konz. H_2SO_4. Beim Erhitzen auf 100° verlieren sie 7.3 % H_2O (ber. für 1 Mol. 7.14 %), erleiden erst über 150° eine weitere Veränderung und haben sich bei 200° unter Verlust von 17.2 % in ein Gemisch von $Ca_2P_2O_7$ und $Ca(PO_3)_2$ verwandelt. 2 Mol. $CaH_4(PO_4)_2,H_2O$ verlieren hierbei 5 Mol. H_2O. Der Glührückstand bläht sich bei weiterem Erhitzen auf, schmilzt, verliert den Rest des W. unter lebhaftem Spritzen, verliert auch P_2O_5 und hinterläßt schließlich $Ca(PO_3)_2$. BIRNBAUM. Das wasserhaltige Salz zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temp. bei hohem Druck nach: $CaH_4(PO_4)_2,H_2O = CaHPO_4 + H_3PO_4 + H_2O$. SPRING (*Bull. soc. chim. Belg.* 21, 91; *Arch. phys. nat.* [4] 23, 229; *C.-B.* 1907, I, 1383). Mischt man die Verb. mit 2 Mol. $CaSO_4,2H_2O$, verwendet man also ein Gemisch, wie es im Superphosphat vorliegt, so beträgt der durch Pressung hervorgerufene Wasserverlust 12.03 %, ist also sehr erheblich, während $CaSO_4,2H_2O$ für sich allein durch Pressung kein W. verliert. Demnach erklärt sich vielleicht der Rückgang des Superphosphats durch B. einer wasserärmeren Verb. der beiden Komponenten, die in W. unl. ist. Hierfür soll auch sprechen, daß eine innige Mischung von 1 Mol. $CaH_4(PO_4)_2$ mit 1 Mol. $Na_2SO_4,10H_2O$ sich verflüssigt und dann 23.26 % des in ihr enthaltenen W., d. h. mehr als die Hälfte des Gesamtgehaltes, durch Verdunsten an der Luft verliert. SPRING. — Trockenes NH_3 wirkt bei gewöhnlicher Temp. langsam ein; bei erhöhter bildet sich $(NH_4)_2CaH_2(PO_4)_2$ sowie H_2O, welches lösend wirkt; in Lsg. ist jedoch die erwähnte (NH_4)-Ca-Verb. nicht beständig, sondern zerfällt in verschiedener Weise; die Endreaktion kann man z. B. nach $CaH_4(PO_4)_2,H_2O + 2NH_3 = CaHPO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + H_2O$ oder nach: $3CaH_4(PO_4)_2,H_2O + 8NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 4(NH_4)_2HPO_4 + 3H_2O$ wiedergeben. BASSETT (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 58).

3. *Verhalten gegen Wasser und andere Lösungsmittel.* — Die Kristalle von $CaH_4(PO_4)_2,H_2O$ nehmen an gesättigt feuchter Luft in 16 Tagen 97.7, in 28 Tagen 226 T. W. auf und zerfließen. BIRNBAUM (*Z. Chem.* [2] 7, 131; *J. B.* 1871, 287; vgl. auch *Ber.* 6, (1873) 898). Sie lösen sich völlig in 100 T. W., zersetzen sich aber, überschichtet mit nur 10 bis 40 T. W. unter Abscheidung von $CaHPO_4$, welches sich nach längerer Zeit wieder löst. ERLENMEYER (*N. Jahrb. Pharm.* 7, 225; *J. B.* 1857, 145). Die Zers. durch verschiedene Wassermengen erfolgt derart, daß beim

Verhältnis $CaH_4(PO_4)_2,H_2O : H_2O$	1 : 1	1 : 25	1 : 50	1 : 75	1 : 100	1 : 200
von der Gesamtmenge des in Lsg. befindlichen Salzes gespalten werden:	3/4	7/8	15/16	31/32	63/64	1023/1024

Die Versuchstemperatur ist nicht angegeben. STOCKLASA (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 309). — Eine ältere Arbeit über das Gleichgewicht zwischen $CaH_4(PO_4)_2$ und Wasser: JOLY (*Compt. rend.* 97, (1883) 1480). Die Zers. durch k. W. läßt sich ausdrücken durch die Formel: $aCaH_4(PO_4)_2,H_2O + H_2O = (a-1) CaH_4(PO_4)_2,H_2O + CaHPO_4 + 2H_2O + H_3PO_4$, und zwar ist für 1 T. Salz und 1 T. W. a = 4. Mit wachsender Wassermenge wächst auch die Menge des sich lösenden Salzes und es ist bei 200 T. W. bei nur sehr geringer Zers. fast sämtliches Salz in Lsg. zu bringen, denn a beträgt bei dieser Konzentration 1024, das zersetzte Salz daher nur 0.1 % der ganzen Salzmenge. Bei 1 T. Salz und 1 T. W. ist

die Menge der gebildeten H_3PO_4 7.51, bei 25 T. W. nur noch 3.75 und bei Zunahme um je 25 T. W. verringert sich die Menge der H_3PO_4 um die Hälfte, so daß sie bei 200 T. W. kaum noch nachweisbar ist. $CaHPO_4$ und H_3PO_4 bilden wieder quantitativ $CaH_4(PO_4)_2$, wenn mehr als 200 T. W. zugegen sind. Aeltere, abweichende Angaben sind durch Verwendung unreinen Salzes verursacht. STOCKLASA. Bei der Zers., welche beim Lösen in W. eintritt, ist ein Gleichgewichtszustand erreichbar, welcher abhängig ist von der Menge des angewandten W. und des am Boden liegenden Rückstandes. Ggw. von $CaSO_4$ scheint die in Lsg. befindliche H_3PO_4-Menge zu vermehren, CO_2 verhält sich indifferent und $CaCO_3$ vermindert die gelöste Menge der H_3PO_4. CAMERON und SEIDELL (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 1454; *C.-B.* **1905**, I, 67).

Erhitzt man die Lsg. von $CaH_4(PO_4)_2$ zum Sd., so scheidet sich $CaHPO_4$ aus und es bleiben auf 2 Mol. CaO 3 Mol. P_2O_5 in Lsg. ERLENMEYER. Die Menge des gelösten CaO wächst hierbei mit der Verd.; eine 1%-ige Lsg. erleidet beim Sd. keine Fällung, der in konz. Lsg. entstandene Nd. verschwindet beim Erkalten wieder. Die Zers. wird durch Ggw. von $CaSO_4$ teilweise gehindert und ganz aufgehoben, wenn gleichzeitig noch NH_4Cl oder $(NH_4)_2SO_4$ vorhanden sind. Auch Zusatz von 4 T. Essigsäure auf 1 T. H_3PO_4 verhindert die Fällung. BIRNBAUM. Beim Erhitzen mit W. auf 280° tritt Spaltung ein in H_3PO_4 und $Ca_3(PO_4)_2$, welches in undeutlichen Prismen kristallisiert. REYNOSO (*Compt. rend.* **34**, 795; *J. B.* **1852**, 319). Auch durch Kochen der Lsg. mit $CaCl_2$, DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 424; *J. B.* **1860**, 72), durch Neutralisation mit Na_2CO_3, DUSART u. PELOUZE (*Compt. rend.* **66**, 1327; *J. B.* **1868**, 197), durch Vermischen der festen Verb. mit $Ca_3(PO_4)_2$ und längeres Stehenlassen oder Kochen mit absol. A., durch einstündiges Kochen der festen Verb. allein mit absol. Alkohol, ERLENMEYER (vgl. auch die Verb. f.), schließlich durch Zusatz von Natrium- oder Calciumacetat zu der Lsg. wird ein Nd. von $CaHPO_4$ erhalten. Die Fällung durch Natriumacetat wird verhindert durch Zusatz von Essigsäure, und zwar sind hierzu in der Kälte 1, in der Siedehitze 9 Mol. Essigsäure auf 2 Mol. H_3PO_4 erforderlich. BIRNBAUM. — Mit Na_2CO_3 findet keine Abscheidung von $CaCO_3$ statt, sondern es erfolgt Rk. nach: $CaH_4(PO_4)_2 + Na_2CO_3 = Na_2HPO_4 + CaHPO_4 + CO_2 + H_2O$. FRÉBAULT u. DESTREM (*Bull. soc. chim.* [2] **27**, 499; *J. B.* **1877**, 249). — Wird durch wasserfreien Ae. nicht verändert. ERLENMEYER.

		Berechnet von STOCKLASA.	BIRNBAUM.	STOCKLASA.
CaO	56	22.22	22.3	22.36
P_2O_5	142	56.35	56.8	56.67
$3H_2O$	54	21.43	21.6	21.53
$CaH_4(PO_4)_2,H_2O$	252	100.00	100.7	100.56

Die gleiche Formel gibt ERLENMEYER. — STOCKLASA (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 71).

F. *Calciumpyrophosphat.* a) *Normales.* $Ca_2P_2O_7$. α) *Wasserfrei.* — Durch Erhitzen von $CaHPO_4$ oder durch Entwässern von b). SCHWARZENBERG (*Ann.* 65, 145; *J. B.* **1847 u. 1848**, 347). Beim Glühen mit Kreide entweicht CO_2 unter B. von $Ca_3(PO_4)_2$. WIBEL (*Ber.* **7**, (1874) 220). Wird durch Schmelzen mit überschüssigem Na_2CO_3, wobei stets ein Teil ungeschmolzen bleibt, nicht völlig in Orthophosphat verwandelt. H. ROSE (*Pogg.* **76**, (1849) 20, 230). Vgl. Calciumkalium- und Calciumnatriumphosphate. — Enthielt 44.01% CaO, ber. 44.09%. SCHWARZENBERG.

β) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — 1. Man trägt α) in überschüssige $H_4P_2O_7$ ein, digeriert das Gemisch einige Tage bei gewöhnlicher Temp. unter Umschütteln und filtriert. Nach einigen Tagen scheiden sich kleine Kristalle aus. v. KNORRE u. OPPELT (*Ber.* **21**, (1888) 770). — 2. Man fällt eine Lsg. von $CaCl_2$ mit einer solchen von $Na_4P_2O_7$ oder eine Lsg. von $Ca(OH)_2$ mit

einer solchen von $H_4P_2O_7$. Der Nd. ist bei Ueberschuß von $CaCl_2$ amorph, unl. in $Na_4P_2O_7$ und verliert bei 120° 14.81 % H_2O. Baer (*Pogg.* 75, 155; *J. B.* **1847 u. 1848**, 348). Eine wss. Lsg. von $H_4P_2O_7$ fällt eine solche von $Ca(OH)_2$ sogleich, eine solche von $CaCl_2$ dagegen erst nach Zusatz von NH_3. Der Nd., welcher mit $Na_4P_2O_7$ in $CaCl_2$ entsteht, löst sich in einem großen Ueberschuß von $Na_4P_2O_7$ zu einer Fl., welche sich beim Stehen trübt. H. Rose (*Pogg.* **76**, (1849) 16). — Aus der Lsg. in Essigsäure, Baer, in wss. SO_2, Schwarzenberg, fällt die Verb. beim Stehen oder Erhitzen in Kristallkrusten aus. — In amorpher wie in kristallinischer Form etwas löslich in W., völlig in Mineralsäuren, wl. in Essigsäure, unl. in $Na_4P_2O_7$. Schwarzenberg. — Lufttrocken verliert es beim Glühen 21.5 bis 22.8 % H_2O, nach dem Trocknen bei 100° verliert es beim Glühen 9.64 %, ber. für 1.5 Mol. 9.61 %, nach dem Trocknen bei 110° noch 6.91 % H_2O; ber. für 1 Mol. 6.61 %. Schwarzenberg. — Durch W. wird es bei 280° zersetzt in reie H_3PO_4 und $Ca_3(PO_4)_2$, von welchem geringe Mengen in Lsg. bleiben. Reynoso (*Compt. rend.* **34**, 795; *J. B.* **1852**, 319). Durch Kochen mit Na_2CO_3 wird es noch weniger angegriffen wie $Ca_3(PO_4)_2$. H. Rose.

	Berechnet von v. Knorre u. Oppelt.	Baer.	v. Knorre u. Oppelt.	
CaO	34.35	34.46	34.60	
P_2O_5	43.56	43.75		
H_2O	22.09	21.47	22.60	22.55
$Ca_2P_2O_7,4H_2O$	100.00	99.68		

b) *Saures.* α) $Ca_2P_2O_7,CaH_2P_2O_7,3H_2O$. — Man kocht β) längere Zeit mit W., filtriert und wäscht den Rückstand so lange mit sd. W. aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. v. Knorre u. Oppelt.

		v. Knorre u. Oppelt.	
CaO	32.06	31.85	
P_2O_5	54.20	54.09	
H_2O	13.74	13.98	14.12
$Ca_2P_2O_7,CaH_2P_2O_7,3H_2O$	100.00	99.92	

β) $Ca_2P_2O_7,2CaH_2P_2O_7,6H_2O$. — Man versetzt eine mäßig konz. Lsg. von $Na_2H_2P_2O_7,6H_2O$ mit einer solchen von $CaCl_2$; aus der Mischung scheidet sich erst nach längerer Zeit ein weißer, kristallinischer Körper aus. Sehr konz. Lsgg. geben sofort einen flockigen Nd., swl. in h. W., beim Erkalten kristallinisch werdend. Die verd. Lsgg. werden beim Erhitzen sofort gefällt. — Dasselbe Prod. entsteht auch, wenn die Lsgg. mit Essigsäure angesäuert werden. v. Knorre u. Oppelt.

		v. Knorre u. Oppelt.	
CaO	28.21	28.65	27.78
P_2O_5	53.66	53.81	54.14
H_2O	18.13	17.46	18.02
$Ca_2P_2O_7,2CaH_2P_2O_7,6H_2O$	100.00	99.92	99.84

γ) $CaH_2P_2O_7,2H_2O$. — Wird aus a) durch partielle Zers. mit $H_2C_2O_4$ erhalten. Löslich, kristallisiert in rhombischen Tafeln. Pahl (*Ber.* 7, (1874) 478).

G. *Calciumtriphosphat.* $5CaO,3P_2O_5$. — Durch Umsetzung der verd. Lsg. des Na-Salzes (vgl. Bd. II, 1, S. 400) mit Ca-Salzen. Löslich in einem Ueberschuß von Calciumsalzlösung. Wird auf Thon bald lufttrocken und bildet dann eine schneeweiße M., die sich in Form kleiner Blättchen von der Thonplatte loslöst. Enthält dann 42 bis 44 % H_2O und kann durch Erhitzen im Platintiegel entwässert werden. Schwarz (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 264).

		Schwarz.	
5CaO	39.66	39.44	38.70
$3P_2O_5$	60.34	60.56	60.75
$5CaO,3P_2O_5$	100.00	100.00	99.45

H. *Calciumtetraphosphat.* $3CaO,2P_2O_5$. — Wird durch Fällen der Na-Verb. mit $CaCl_2$ oder durch Zusammenschmelzen beider, in letzterem Falle als schweres, weißes Kristallpulver erhalten. — Unschmelzbar. Wird durch starkes Erhitzen in Säuren unl. Gef. 38.25% CaO; ber. 37.16%. FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann.* 65, 331; *J. B.* **1847** u. **1848**, 361).

J. *Calciummetaphosphat.* a) *Calciummonometaphosphat.* $Ca(PO_3)_2$. — Wie die Ba-Verb., vgl. S. 89. Enthält 28.34% CaO; ber. 28.28%. MADDRELL (*Ann.* **61**, (1847) 61).

b) *Calciumdimetaphosphat.* CaP_2O_6. α) *Wasserfrei.* — In Darst. und Eigenschaften vollständig der analogen Ba-Verb. (vgl. S. 90) entsprechend. GLATZEL (*Dissert. Würzburg* **1880**).

		GLATZEL.
Ca	20.20	20.02
P	31.31	31.14
O	48.49	48.84
CaP_2O_6	100.00	100.00

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Durch Fällen einer Lsg. von Alkalidimetaphosphat mit $CaCl_2$. Kristallinischer Nd., welcher erst beim Glühen völlig wasserfrei wird. Unl. in W., wird durch w., konz. H_2SO_4 zersetzt, nicht merklich aber durch konz. HCl oder HNO_3. FLEITMANN (*Pogg.* **78**, 255; *J. B.* **1849**, 238).

		GLATZEL.
CaO	23.93	23.90
P_2O_5	60.68	60.70
$2H_2O$	15.39	15.40
$CaP_2O_6,2H_2O$	100.00	100.00

FLEITMANN findet 15.68% H_2O.

c) *Calciumtetrametaphosphat.* $Ca_2P_4O_{12}$. α) *Wasserfrei.* — Der analogen Ba-Verb. (vgl. S. 91) vollkommen entsprechend. GLATZEL.

		GLATZEL.
Ca	20.20	19.55
P	31.31	31.52
O	48.49	48.93
$Ca_2P_4O_{12}$	100.00	100.00

β) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — Analog der entsprechenden Ba-Verb. (vgl. S. 91). Löslich in 50 T. H_2O. GLATZEL.

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.
Ca	14.82	14.69
P	22.96	22.90
H_2O	26.67	26.76

d) *Calciumhexametaphosphat.* $Ca_3P_6O_{18}$. — Behandelt man eine mäßig konz. Lsg. von $CaCl_2$ mit Natriumhexametaphosphat, so entsteht sofort eine dicke, milchige Trübung, welche sich bald als gallertartige M. zu Boden setzt. Dieselbe ist so klebrig, daß man sie mit dem Glasstabe aus dem Fällungsgefäß herausheben kann, und so wenig löslich, daß man sie durch Besprengen mit W. auf dem Uhrglase reinigen kann. Läßt man die klebrige M. sehr lange Zeit über konz. H_2SO_4 stehen, so erstarrt sie zu einem harten, durchsichtigen, farblosen Glase. Beim Trocknen im Ofen schrumpft sie zu einem schmutzig grauweißen Körper zusammen, der pulverisiert rein weiß ist. Getrocknet in W. fast unl., dagegen ll. in verd. Säuren Schmilzt beim Erhitzen zu einem durchsichtigen Glase. LÜDERT (*Z. anorg. Chem.* 5, (1893) 34). Bereits beschrieben von H. ROSE (*Pogg.* **76**, (1849) 8). Eine

wss. Lsg. von $H_6P_6O_{18}$ fällt $CaCl_2$ nicht und $Ca(OH)_2$ nur dann, wenn letzteres im Ueberschuß vorhanden ist. ROSE.

			LÜDERT.	
CaO	28.28	30.01	29.96	29.21
P_2O_5	71.72	69.99	70.04	70.79
$Ca_3P_6O_{18}$	100.00	100.00	100.00	100.00

e) *Metaphosphate unbekannter Konstitution, sowie einzelne Notizen.* — $Na_3(PO_3)_3$ wird durch $CaCl_2$ nicht gefällt. ROSE. — Die durch Verbrennen erhaltene Phosphorsäure gibt mit $CaCl_2$ erst auf Zusatz von NH_3 einen starken Nd. ROSE. — Eine Lsg. von $Ca(OH)_2$ in überschüssiger wss. Metaphosphorsäure trübt sich nicht sofort beim Zusatz von überschüssigem NH_3, sondern setzt erst im Laufe einiger Tage, in dem Maße, wie H_3PO_4 entsteht, eine Gallerte ab. LIEBIG (*Ann.* **11**, (1834) 262). — Durch Glühen von $CaH_4(PO_4)_2$ erhält man Calciummetaphosphat als trübes, unl. Glas. — Calciummetaphosphat (welches?) zersetzt sich mit W. bei 280° wie $Ca_2P_2O_7$. REYNOSO. — Die Fällung der Calciumsalze durch Alkalikarbonate oder -sulfate wird durch Anwesenheit von HPO_3 beeinträchtigt. SCHEERER (*J. prakt. Chem.* **75**, 113; *J. B.* **1858**, 121). Uebergießt man frisch gefälltes $Ca_3(PO_4)_2$ mit frisch geglühter und dann in W. gelöster HPO_3, so verwandelt es sich allmählich in eine zähe, fadenziehende, an den Zähnen klebende saure, nach dem Trocknen leicht zerreibliche M., welche auf vier Mol. CaO drei Mol. P_2O_5 enthält. Sie wird durch W. langsam zersetzt und enthält HPO_3 neben H_3PO_4. BERZELIUS (*Lehrb.* 3. Aufl. Bd. 4, 277). — Löst man 1 T. geschmolzene HPO_3 in 3 T. H_2O, sättigt in der Hitze mit $Ca_3(PO_4)_2$ und engt ein, so erhält man blättrige, sauer reagierende Kristalle, welche in der gleichen Menge k. W. löslich sind und durch A. sowie durch NH_3 zersetzt werden. Letzterer fällt 50 % $Ca_3(PO_4)_2$ aus. Die Kristalle schmelzen beim Erhitzen, verlieren unter Aufblähen 22 % H_2O und verwandeln sich in eine harte, geschmacklose, in W. und k. HNO_3 unl. Masse. FUNKE (*N. Tr.* 8, 2, 17). Entspricht ungefähr der Zus. $4CaO,3P_2O_5,9H_2O$. GMELIN.

III. Calcium, Phosphor, Sauerstoff und andere Elemente. A. *Nitrilotrimetaphosphorsaures Calcium.* CaP_3NO_7,H_2O. — Sehr ähnlich der analogen Baryumverbindungen (vgl. diesen Bd, S. 93), löst sich aber bereits bei längerem Kochen in konz. HCl noch leichter in rauchender HNO_3. Unl. in wss. NH_3. MENTE (*Ann.* **248**, (1888) 254). 0.422 g verloren bei 100° 0.027 g H_2O; das entwässerte Salz enthielt 15.5 % Calcium. MENTE.

B. *Diamidopyrophosphorsaures Calcium.* $CaP_2O_5(NH_2)_2$. — Aus der NH_4-Verb. fällen Ca-Salze einen weißen, in NH_3 unl. (in NH_4Cl sowie in Säuren löslichen, GLADSTONE u. HOLMES) Nd., welcher bei 100° wasserfrei wird. SCHIFF (*Ann.* **103**, 170; *J. B.* **1857**, 102). SCHIFF hatte die Verb. als phosphaminsaures Calcium, $Ca(NHPO_2)_2$, angesprochen.

	GLADSTONE u. HOLMES. Berechnet.	SCHIFF. Gefunden.
Ca	18.69	20.1
2P	28.97	32.5

C. *Ammoniumcalciumorthophosphat.* $(NH_4)CaPO_4.7H_2O$. — Man löst in verd. HCl 10 g $CaCO_3$, fügt alsdann auf je 1 g CaO 15 g Citronensäure hinzu, um das $Ca_3(PO_4)_2$ in Lsg. zu halten, macht schwach ammoniakalisch und setzt nach je 24 Stunden etwas konz. $(NH_4)_3PO_4$-Lsg. hinzu. Man läßt bei nicht zu hoher Temp. kristallisieren und wäscht mit NH_3 aus. LASNE (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 131). — Isomorph mit dem entsprechenden Arsenat (vgl. Bd. III, 2, S. 571). — Monoklin sphenoidisch. a : b : c = 0.5256 : 1 : 0.5932; β = 91°26'. Beobachtete Formen: b'{0$\bar{1}$0}, m{110}, q{011}, b{010}, a{100}, c{001}, n{120}, r{101}, ϱ{10$\bar{1}$}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}. (100) : (001) = *88°34'; (011) : (010) = *59°20'; (110) : (010) = *62°17'; (101) : (100) = 40°55'; (10$\bar{1}$) : (100) = 42°10'; (111) : (101) = 21°14'; (11$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$) 21°43'. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 27, (1904) 97). GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 842). — D.[15] 1.561. Durchsichtig. Verliert an der Luft H_2O und NH_3; bei Rotglut verliert es 54.5 % an Gewicht. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **27**, 97; *C.-B.* **1905**, I, 138). — Verlor im unvollkommen geschlossenen Gefäß innerhalb sechs Wochen 6.28 % an Gewicht. Bei 100° entweicht sämtliches Wasser. — Mit. k. W. zersetzt es sich in ³/₄ Stunden noch nicht vollkommen, mit h. W. vollkommen unter B. von $Ca_3(PO_4)_2$ und $(NH_4)_3PO_4$. LASNE.

		Lasne.	
CaO	20.07	19.09	19.79
P_2O_5	25.45	25.50	26.09
$NH_3 + H_2O$	54.48	55.24	54.01
$(NH_4)CaPO_4,7H_2O$	100.00	99.83	99.89
N	5.02	6.98	5.30
Verlust bei 100°		48.27	47.96

D. *Ammoniumcalciumdimetaphosphat.* $(NH_4)_2Ca(P_2O_6)_2,2H_2O$. — Der analogen Ba-Verb. (vgl. S. 94) vollständig entsprechend. Glatzel. — Aus $CaCl_2$ und überschüssigem $(NH_4)_2P_2O_6$ durch Vermischen mit Alkohol. Bei Ggw. von überschüssigem $CaCl_2$ ist Calciumdimetaphosphat beigemengt. — Spießige Kristallblättchen, welche ihr W. bei 100° nicht verlieren. Swl. in W., wird durch Säuren nicht zersetzt. Fleitmann (*Pogg.* 78, 344; *J. B.* 1849, 240).

			Fleitmann.
$(NH_4)_2O$	52	20.37	21.76
$2H_2O$	36		12.90
CaO	56	12.97	
$2P_2O_5$	288	66.66	
$(NH_4)_2Ca(P_2O_6)_2,2H_2O$	432	100.00	

E. *Ammoniumcalciumhexametaphosphat.* (?). — Aus der Lsg. von Ammoniumnatriumhexametaphosphat, vgl. Bd. II, 1, S. 411, fällt eine ungenügende Menge $CaCl_2$ einen käsigen Nd., dessen Zus. zuweilen der Formel $(NH_4)_2Ca_5(P_6O_{18})_2$ entsprach, zuweilen reicher an NH_4 war. Fleitmann (*Pogg.* 78, (1849) 362).

F. *Calciumdithiophosphat.* — Bildet sich beim Eintragen von P_2S_5 in eine Lsg. von $Ca(SH)_2$. Aus der Lsg. können durch schnelles Verdunsten farblose Nadeln erhalten werden, die jedoch wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht rein sind. Auch durch Zusatz von A. wird die Lsg. zersetzt. Kubierschky (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 104).

G. $2CaHPO_4,CaSO_3,H_2O$. — Man erhitzt eine Lsg. von $Ca_3(PO_4)_2$ in wss. SO_2 an freier Luft rasch zum Sd.; hierbei scheidet sich unter Entweichen von SO_2 ein schwerer, weißer, aus mikroskopischen hexagonalen Kristallen bestehender Nd. aus, welcher nach dem Trocknen über konz. H_2SO_4 oder bei 100° die Zus. R) besitzt. — Verändert sich nicht an reiner Luft, oxydiert sich aber an solcher, welche H_2S oder organische Stoffe enthält; auch in der Ackererde erleidet er innerhalb zwei Monaten vollständige Oxydation. Beim Erhitzen auf 130° entweichen in drei Stunden nur 0.64 % H_2O, jedoch kein SO_2; erst bei hoher Temp. entwickelt sich W., gleichzeitig auch SO_2, H_2SO_4 und S; es hinterbleibt ein Gemenge von $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ und CaS. Kaltes W. zersetzt die Verb. nicht, sd. W. nur langsam; kocht man 1 g zwei Stunden lang mit 1 l W., so enthält der ungelöste Teil noch CaO, P_2O_5 und SO_2 (im Verhältnis 2.85 : 1.00 : 0.623). — H_2S zersetzt die trockene Verb. langsam unter Abscheidung von S. — Trockenes Cl wirkt nicht ein. — Auch NH_3 wirkt bei Luftabschluß nicht; bei Luftzutritt wird es langsam aufgenommen, wobei sich das $CaSO_3$ zu $CaSO_4$ oxydiert. Wss. NH_3 zersetzt wenig, wss. Na_2CO_3 zersetzt beim Kochen teilweise; wss. J wird unter B. von $CaSO_4$ und $CaCl_2$ entfärbt. — Mineralsäuren lösen unter Entwicklung von SO_2, k. Essigsäure löst nicht, sd. löst langsam, wss. $H_2C_2O_4$ zersetzt etwas schneller. Gerland (*Chem. N.* 20, 268; *J. B.* 1870, 312; *J. prakt. Chem.* [2] 4, 97; *J. B.* 1871, 280).

Im Vakuum oder bei 100° getr.			Gerland.	
3CaO	168	40.98	40.76	39.89
P_2O_5	142	34.63	33.87	34.80
SO_2	64	15.61	15.69	15.58
SO_3			0.84	0.23
$2H_2O$	36	8.78	9.08	
$2CaHPO_4,CaSO_3,H_2O$				

Im Original noch andere, weniger gut stimmende Analysen.

H. $3Ca_3(PO_4)_2,CaFl_2$ (*Calciumfluorapatit*). a) *Wasserfrei.* — 1. Man erhitzt in einem Platintiegel $Ca_3(PO_4)_2$ mit dem dreifachen Gewicht KFl und einem großen Ueberschuß von KCl 5 bis 6 Stunden lang auf Rotglut, läßt langsam erkalten und zieht mit k. W. aus. — 2. Man erhitzt in ähnlicher Weise ein Gemisch von $CaFl_2$ und H_3PO_4 mit einem großen Ueberschuß von KCl. Die überschüssigen Fl-Verbb. verflüchtigen sich hierbei und das KCl dient als Lösungsmittel. — Durchsichtige, stark glänzende Kristalle; bald lange Prismen mit gestreiften Seitenflächen, bald kurze, sehr gut ausgebildete, von hexaedrischen Pyramiden begrenzte Kristalle. — Löst sich in verd. Säuren in der Kälte langsam, in der Hitze schneller; H_2SO_4 entwickelt bereits in der Kälte HFl. Bei trockenem Erhitzen vollzieht sich keine Veränderung. DITTE (*Compt. rend.* **99**, (1884) 792).

b) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Natürlich als *Hydroapatit* in milchweißen, warzigen Konkretionen. Härte 5.5; D. 3.10. DAMOUR (*Ann. min.* [5] **10**, 65; *J. B.* **1856**, 874).

J. *Calciumchlorid-Calciumphosphat.* a) $3Ca_3(PO_4)_2,CaCl_2$. (*Chlorapatit*). — 1. Man erhitzt 50 g NaCl oder KCl mit 1 g $Ca_3(PO_4)_2$ und zieht die erkaltete M. mit W. aus. Zusatz von Na_3PO_4 ist ohne Nachteil, sobald derselbe weniger als 11 % beträgt; anderenfalls bildet sich ausschließlich $NaCaPO_4$. DITTE (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1592). — 2. Leitet man den Dampf von PCl_3 langsam über CaO, $Ca(OH)_2$ oder $CaCO_3$, welches in einem Porzellanrohr zum Glühen erhitzt ist, so nehmen 100 T. CaO unter heftigem Erglühen 94.33 T. PCl_3 auf. Das entstandene Prod. hinterläßt beim Waschen mit W. und h. Essigsäure ein körniges Kristallpulver von der Form des Apatits, welches vor dem Lötrohr schwierig schmilzt. D. 2.98. DAUBRÉE (*Ann. min.* [4] **19**, 684; *J. B.* **1851**, 16). DEVILLE u. CARON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, (1863) 464) erhielten auf diese Weise ein Gemenge von Apatit mit 22 bis 47 % Wagnerit. — 3. Sämtliche Gesteine, welche P_2O_5 und CaO auch nur in kleiner Menge enthalten, liefern beim Zusammenschmelzen mit NaCl Apatitkristalle, welche sich in dem NaCl eingebettet vorfinden; auch mit künstlichem Calciumphosphat erhältlich. FORCHHAMMER (*Pogg.* **91**, 568; *J. B.* **1854**, 324). — 4. Erhitzt man $CaHPO_4$ mit einer Lsg. von $CaCl_2$ auf 250°, so erhält man ein mikrokristallinisches Pulver, welches 52.3 % CaO, 5.9 % Cl und 1.1 % H_2O; ber. 53.8 % CaO, enthält, und nach DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 424; *J. B.* **1860**, 72) aus Apatit besteht. — Durch Schmelzen von 1 T. Natriumphosphat mit 5 T. $CaCl_2$ erhält man ein Kristallpulver von D. 3.054, welches kristallographisch nicht mit Apatit übereinstimmt. Dasselbe enthält 79.1 % $Ca_3(PO_4)_2$, 13.02 % Cl und 7.36 % Ca. MANROSS (*Ann.* **82**, 354; *J. B.* **1852**, 10). MANROSS vermutet darin eine Verb. $3Ca_3(PO_4)_2,2CaCl_2$ (ber. 80.73 % $Ca_3(PO_4)_2$, 12.33 % Cl, 6.94 % Ca), KRAUT hält es für ein Gemisch von a) und b). — Apatit wird durch Schmelzen mit Na_3PO_4 zersetzt. DITTE.

	Berechnet von KRAUT.		DAUBRÉE.	FORCHHAMMER.
9CaO	504	48.42	47.88	88.07
$3P_2O_5$	426	40.93	40.32	
Ca	40	3.84	4.01	4.14
2Cl	70.9	6.81	7.11	5.46
$3Ca_3(PO_4)_2,CaCl_2$	1040.9	100.00	99.32	97.67

b) $Ca_3(PO_4)_2,CaCl_2$. (*Kalkwagnerit.*) — Man schmilzt Knochenasche, welche mit verd. HCl ausgewaschen ist, mit überschüssigem $CaCl_2$. DEVILLE u. CARON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, 458; *J. B.* **1863**, 141). Bildet sich in solchen Schmelzen von $Ca_3(PO_4)_2$ und $CaCl_2$, in welchen weniger als 7 % des ersteren vorhanden ist; bei einem Gehalt von mehr als 20 % entsteht ausschließlich Apatit, bei einem solchen von 7 bis 20 % entsteht ein Gemisch beider Verbb. DITTE (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1594). — Kleine, matte Kristalle, sehr ähnlich dem NaCl. Monoklin. — D. 3.05. DEVILLE u. CARON. — Wird durch Schmelzen mit NaCl unter B. von Apatit zersetzt. Gemischte Schmelzen von NaCl und $CaCl_2$ zersetzen, wenn sie 30 % oder mehr NaCl enthalten. DITTE.

		Deville u. Caron.
3CaO	39.9	40.5
Ca	9.4	9.2
P_2O_5	33.9	34.2
Cl	16.8	16.3
$Ca_3(PO_4)_2,CaCl_2$	100.0	100.2

c) $7CaH_4(PO_4)_2,CaCl_2,14H_2O$. — Kristallisiert aus der k. gesättigten Lsg. von $Ca_3(PO_4)_2$ in HCl bei freiwilligem Verdunsten. Aus rhomboidalen Tafeln bestehende Kristallrinden. Erlenmeyer (*N. Jahrb. Pharm.* 7, 225; *J. B.* 1857, 145).

d) $4CaH_4(PO_4)_2,CaCl_2,8H_2O$. — Man fügt zu der Lsg., aus welcher c) kristallisiert, noch einmal die Hälfte der bereits vorhandenen HCl und verdunstet so weit, daß beim Abkühlen unter 0° Kristalle erscheinen. Dieselben bestehen aus der Verb. d), aus dem Filtrat kristallisiert c). Erlenmeyer.

e) $CaH_4(PO_4)_2,CaCl_2$. α) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Wird aus den Mutterlaugen von c) und d) beim Eindampfen in der Wärme ausgeschieden, aus ersteren, nachdem anfangs $CaHPO_4$ ausgefallen war. — Weiße, feine, talkglänzende Schuppen, in W. nur teilweise und unter Zers. löslich. Erlenmeyer.

β) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — Kristallisiert bei Tempp. unter 6°. Lange Nadeln, welche bei Mittelwärme W. abgeben. Erlenmeyer.

K. $3Ca_3(PO_4)_2$, CaFlCl. (*Apatit.*) a) *Darstellung.* — Durch Schmelzen von entwässertem Natriumphosphat mit überschüssigem $CaFl_2$ und $CaCl_2$, dann aber schwierig vom Flußspat zu trennen. Manross (*Ann.* 82, 353; *J. B.* 1852, 10). Briegleb (*Ann.* 97, 95; *J. B.* 1855, 337). Oder durch Schmelzen von Knochenasche mit NaCl, wobei das NaCl das $Ca_3(PO_4)_2$ löst und beim Erkalten lange Nadeln von Apatit ausscheidet. Forchhammer (*Pogg.* 91, 568; *J. B.* 1854, 324). — Man erhitzt in einem Kohletiegel, den man in einen hessischen Tiegel eingesetzt hat, ein Gemisch von Knochenasche, welche durch HCl von $CaCO_3$ befreit ist, von $^1/_{12}$ bis $^1/_{15}$ des Gewichts der Knochenasche an $CaFl_2$ und von einem großen Ueberschuß an $CaCl_2$, in welches die Knochenasche und der Flußspat einzubetten ist. Die geschmolzene und erkaltete M. wird mit W. ausgezogen. Deville u. Caron (*Ann. Chim. Phys.* [3] 67, 443; *J. B.* 1863, 145).

b) *Eigenschaften.* — Der Apatit bildet meist blaue, grüne, gelbgrüne oder anders gefärbte, seltener farblose, oft sehr flächenreiche Kristalle des hexagonalen Systems, isomorph mit Pyromorphit, Vanadinit und Mimetesit. Der künstlich dargestellte bildet lange, zugespitzte Prismen, hart und glänzend. D. 3.14, Deville u. Caron; D. 3.069, Forchhammer. Härter als Flußspat. Forchhammer. Hexagonal bipyramidal. a : c = 1 : 0.7346. Die gewöhnlichsten Formen natürlicher Kristalle sind: {10$\bar{1}$0}, {0001}, {10$\bar{1}$1}, {11$\bar{2}$1}, {1$\bar{1}$21}. (0001) : (10$\bar{1}$1) = 40°18$^1/_2$'; (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = *37°44$^1/_2$'. Unvollkommen spaltbar nach Prisma und Basis. Aetzfiguren auf der Basis entsprechen Pyramiden 3. Stellung. Groth (*Chem. Kryst.* II, 1908, 826). Der natürliche Apatit besitzt Härte 5; D. von 2.92 bis 3.25 wechselnd. Er ist vor dem Lötrohr nur an den Kanten schmelzbar. Plattner. Sd. W. entzieht dem fein gepulverten Apatit $CaCl_2$, aber keine H_3PO_4, H. Rose (*Pogg.* 82, (1851) 559). Verd. Mineralsäuren lösen sehr leicht, Essigsäure löst schwieriger; enthält das Mineral $CaCO_3$, so löst sich dieses zuletzt. Petersen. Schmelzendes NaCl löst Apatit sehr leicht und scheidet ihn beim Erkalten in langen Nadeln wieder ab, die beim Auflösen des NaCl als schweres Kristallpulver zurückbleiben. Forchhammer.

Apatitähnliche Mineralien sind z. B. der *Phosphorit*, der *Osteolith*, *Staffelit*, *Sombrerit* u. a. m. Bezügl. dieser vgl. Handbücher der Mineralogie.

			Deville u. Caron.
9CaO	50.0		49.7
$3P_2O_5$	42.2		42.5
$CaFl_2$	7.8		2.6
		$CaCl_2$	5.2
$3Ca_3(PO_4)_2,CaFl_2$	100.0		100.0

Forchhammer fand 3.27 % Cl. — Berechnet man das Ca ausschließlich als CaO, so ergeben sich 54.66 % CaO. — In den Apatiten wechselt das Verhältnis von $CaFl_2$ zu $CaCl_2$, auch finden sich Apatite, welche nur Spuren oder gar kein Cl enthalten, fluorfreie sind dagegen nicht bekannt. Selten ist auf ein At. Fl mehr als ein At. Cl vorhanden. Nach Pusirewski (*Jahrb. Miner.* **1863**, 98; *J. B.* 1862, 763) nimmt mit wachsendem Chlorgehalt die D. ab. Bezügl. anderer Eigenschaften muß auf Handbücher der Mineralogie verwiesen werden.

Calcium und Bor.

Uebersicht: A. Calciumborid. CaB_6, S. 311. — B. Calciumborat. a) Schmelzen von CaO mit B_2O_3, S. 312. — b) $3CaO,B_2O_3$, S. 312. — c) $2CaO,B_2O_3$, S. 312. — d) CaO,B_2O_3, S. 313. — e) $4CaO,5B_2O_3,9H_2O$, S. 314. — f) $2CaO,3B_2O_3$, S. 314. — g) $3CaO,5B_2O_3,9H_2O$, S. 315. — h) $CaO,2B_2O_3$, S. 316. — i) $CaO,3B_2O_3$, S. 316. — k) $CaO,4B_2O_3$, S. 317. — l) Verschiedene Angaben, S. 317. — C. Calciumperborat, S. 317. — D. Calciumborofluorid, S. 317. — E. Calciumborochloride, S 318. — F. Calciumbromoborate, S. 318.

A. *Calciumborid.* CaB_6. — 1. Man erhitzt $CaCl_2$ oder $CaFl_2$ mit einem Ueberschuß von B im elektrischen Ofen. Jüngst u. Mewes (*D. R.-P.* 157615 (1902); *C.-B.* **1905**, I, 194). — 2. Man erhitzt 52 g B_2O_3 und 100 g CaC_2 fünf Minuten lang im elektrischen Ofen. Geelmuyden (*Compt. rend.* **130**, 1026; *C.-B.* **1900**, I, 1010). — 3. Eine innige Mischung von 1000 g gut getrocknetem Calciumborat und 200 g Zuckerkohle wird mit 630 g Al in Stücken im elektrischen Ofen mittels 900 Amp. und 45 Volt 7 Minuten lang im Kohletiegel erhitzt. Die erstarrte Schmelze sieht homogen aus und besitzt kristallinischen Bruch von metallischem Aussehen. Sie wird zerkleinert und mit verd. HCl ausgezogen, wobei sich H, BH_3, C_2H_2 und CH_4 entwickeln; der Rückstand wird mit konz. sd. HCl behandelt, darauf mit W. ausgewaschen und schließlich durch Waschen mit Ae. und Toluol von einem organischen Bestandteil befreit, nachdem man ihn noch durch Schlämmen von leichteren Beimengungen gereinigt hatte. Behandelt man das so erhaltene Prod. nacheinander mit verd. HFl, H_2O und Ae., bis sich letzterer nicht mehr färbt, so erhält man CaB_6, welches noch geringe Mengen von Graphit und Borkohlenstoff einschließt.

Schwarzes, glänzendes, kristallinisches Pulver. U. Mk. kleine, rechtwinklige Kristalle oder Würfel, welche in dünner Schicht durchsichtig und gelblich sind. $D.^{15}$ 2.33. Ritzt Rubin. Schmilzt im elektrischen Ofen zu einer homogenen M. von kristallinischem Bruch. — H ist bei Rotglut ohne Einwirkung. — Fl wirkt bereits in der Kälte unter Glüherscheinung. Cl reagiert bei Rotglut unter starker Erhitzung und B. von $CaCl_2$ und BCl_3. Br und J reagieren bei derselben Temp., jedoch langsamer. — Bei Luftzutritt verbrennt CaB_6 erst bei Rotglut. — H_2O ist bei gewöhnlicher Temp. wirkungslos, unter Druck reagiert es selbst bei 250° noch nicht, oberhalb dieser Temp. selbst beim Erweichungspunkt des Glases zersetzt es nur langsam, indem sich das CaB_6 mit einer Schicht von H_3BO_3 und $Ca(OH)_2$ bedeckt. Schmilzt man CaB_6 im elektrischen Ofen, so wird es von W. unter B. von H zersetzt. — N ist bei 1000° ohne Einwirkung. — S reagiert bei heller Rotglut. — NH_3 ist bei der Erweichungstemperatur des Glases wirkungslos. Gasförmige Halogenwasserstoffsäuren greifen langsam bei dunkler Rotglut an; wss. Halogenwasserstoffsäuren greifen nicht an, desgl.

verd. H_2SO_4, während sich mit konz. H_2SO_4 SO_2 entwickelt. Verd., sowie konz. HNO_3 greift energisch an. — Oxydationsmittel, wie PbO oder KNO_3 reagieren lebhaft bei Rotglut; desgl. K_2CO_3, KOH und $KHSO_4$. Bromwasser oder eine Mischung von $KClO_3$ und HCl oxydieren nur langsam. Moissan (*Compt. rend.* **125**, (1897) 629; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 1015).

		Moissan.	
Ca	37.86	38.66	38.00
B	62.14	61.33	61.39
CaB_6	100.00	99.99	99.39

Nach Abzug von im Mittel 2.74 % C und 1.10 % unl. Rückstand.

B. *Calciumborat.* a) *Schmelzen von CaO mit B_2O_3.* — Aus den Erstarrungskurven dieser Schmelzen läßt sich auf die Existenz der Verbb. $2CaO,B_2O_3$, CaO,B_2O_3 und $CaO,2B_2O_3$ schließen. — Schmelzen mit 0.13 Aeq. CaO auf 1 Aeq. B_2O_3 erstarren zu klaren Gläsern, wenn man nicht durch längeres Erhitzen auf 950° bis 1000° Kristallisationskeime entstehen läßt, welche mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/min. wachsen. Wäscht man die so erstarrte Schmelze mit W., so löst sich B_2O_3 und es hinterbleibt CaO, $2B_2O_3$ (0.167 Aeq. CaO.). — Schon bei einem Gehalt von 0.18 Aeq. CaO tritt eine zweite Kristallart auf, CaO,B_2O_3, welche bei 1100° schmilzt und bei Anwendung von 0.33 Aeq. CaO allein auftritt. Infolge der großen Neigung zur Unterkühlung ist zwischen den Verbb. $CaO,2B_2O_3$ und CaO,B_2O_3 eutektische Kristallisation nicht bemerkbar, doch läßt sich der eutektische Punkt zu 995° und 0.22 Aeq. CaO feststellen. — Wird der Gehalt der Schmelze an CaO über 0.33 Aeq. vermehrt, so tritt wieder Sinken des Schmp. ein, bis die Kurve bei einem Gehalt von 0.4 Aeq. CaO und 1060° ein eutektisches Minimum aufweist. Dieses Eutektikum läßt sich bis zu einem Gehalt von 0.63 Aeq. CaO verfolgen, worauf dann bei 0.67 Aeq. CaO und 1225° ein Haltepunkt von großer Zeitdauer die Verb. $2CaO,B_2O_3$ anzeigt. Schmelzen mit höherem Gehalt an CaO beginnen bereits bei höherer Temp. zu erstarren, zeigen aber immer noch einen Haltepunkt, welcher der Verb. $2CaO,B_2O_3$ entspricht. Bei 0.8 Aeq. CaO liegt der Schmp. der Mischung oberhalb 1400°, über welche Temp. hinaus die Untersuchung nicht fortgesetzt wurde. Guertler (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 349). — Bei Ggw. von Alkalichlorid erhielt Ditte auch die Verb. $2CaO,3B_2O_3$ aus dem Schmelzfluß, Ouvrard beschreibt die Verb. $3CaO,B_2O_3$, vgl. unten. — Beim Schmelzen von B_2O_3 mit $CaCl_2$ enthält man zwei Schichten, ohne daß Umsetzung eintritt. Tate (*Chem. Soc. Quart. J.* **12**, 160; *J. B.* **1859**, 71).

b) $3CaO,B_2O_3$. — Man schmilzt die ber. Menge von CaO oder $CaCO_3$ mit B_2O_3 unter Zugabe von KFl,HFl (nicht KCl, womit Cl-haltige Verbb. entstehen) oder von $CaCl_2$ oder $CaBr_2$ bei Rotglut und behandelt die Schmelze längere Zeit mit k. W., schließlich mit sehr verd. Essigsäure. Bei Anwendung von weniger als 3 Mol. CaO entsteht kein einheitliches Prod. — Durchsichtige Prismen, polarisiertes Licht drehend. Wird beim Kochen mit W. undurchsichtig; sll. in verd. Säuren. Ouvrard (*Compt. rend.* **132**, (1901) 258; **141**, (1905) 353, 1024),

			Ouvrard.	
CaO	70.59	70.67	70.18	70.3
B_2O_3	29.41	28.76	29.10	29.3
$3CaO,B_2O_3$	100.00	99.43	99.28	99.6

c) $2CaO,B_2O_3$. Vgl. auch oben, a). — Man schmilzt 1 Mol. B_2O_3, 0.5 Mol. CaO und 2 Mol. $CaCl_2$ bei Ggw. von höchstens 50 % NaCl oder KCl, läßt erkalten und zieht mit W. aus. Auch aus 2 Mol. CaO, 1 Mol. B_2O_3 und 2 Mol. $CaBr_2$. Sehr durchsichtige, stark doppelbrechende Blättchen. Be-

ständig gegen k. W., löslich in verd. Säuren. Ouvrard (*Compt. rend.* **141**, (1905) 353, 1023).

		Ouvrard.
CaO	61.5	61.6
B_2O_3	38.5	38.3
$2CaO,B_2O_3$	100.00	99.9

d) CaO,B_2O_3. α) *Wasserfrei.* Vgl. oben, a). — Man erhitzt gefälltes Calciumborat oder das durch Vermischen eines Alkaliborates mit $CaCl_2$ und Abdampfen erhaltene Gemenge mit einem Gemisch von NaCl und KCl; statt des letzteren verwendet man besser ein aus 1 T. $CaCl_2$ und 3 T. KCl,NaCl bestehendes Gemisch. Oder man versetzt letztere Mischung mit nicht überschüss. B_2O_3 und regelt die Hitze so, daß das Alkalisalz schmilzt, während das Calciumborat ungeschmolzen zu Boden sinkt, wobei es eine schwammige M. bildet. Diese löst sich allmählich und scheidet sich an dem weniger stark erhitzten oberen Rande des Tiegels in Form einer Kristallkruste aus. Ditte (*Compt. rend.* **77**, (1873) 785; **80**, (1875) 490, 561). — Le Chatelier (*Compt. rend.* **113**, (1891) 1036) erhielt nach Ditte's Methode niemals ein reines Prod. Er verfährt zur Darst. eines solchen derart, daß er ein großes Stück geschmolzenes B_2O_3 in eine Schmelze von Alkalichlorid und $CaCl_2$ legt und unter Zutritt der Luft erhitzt; die Schmelze wird mit W. digeriert, der Rest des B_2O_3-Stückes entfernt und die Kristalle mit kochendem W. und verd. Essigsäure gewaschen. Schöne, durchscheinende, vierseitige Nadeln, Prismen oder Blätter. Ditte. Rhombisch; a : b : c = 0.539 : 1 : 0.372. Täfelchen nach a {100} mit den Randflächen b {010}, m {110}, l {210}, t {405}, k {031}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *56°38′; (210) : (100) = 15°5′; (101) : ($\bar{1}$01) = *69°14; (405) : (100) = 31°5′; (031) : (010) = 41°52′. Vollkommen spaltbar nach a, deutlich nach r, unvollkommen nach b. Mallard. Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 737). — Unl. in W., wss. Alkalichloriden oder sd. konz. Essigsäure, löslich dagegen in k. oder h. wss. Ammoniumverbindungen, besonders in NH_4NO_3; ll. bei 50° in verd. Mineralsäuren. Ditte.

			Ditte (Mittel).
CaO	56	44.44	44.60
B_2O_3	70	55.56	55.40
CaO,B_2O_3	126	100.00	100.00

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Die Kristalle des Hexahydrats trüben sich beim Erwärmen. Die Umwandlung in Dihydrat, welche sich im Dilatometer verfolgen läßt, findet bei 45.5° statt. Van't Hoff u. Meyerhoffer (*Ann.* **351**, (1906) 102). Van't Hoff u. Behn (*Ber. Berl. Akad.* **1906**, 653). Durch doppelte Umsetzung gleicher Mol. von normalem Natriumborat und $CaCl_2$ in der Kälte, Abpressen (nicht Auswaschen) des erhaltenen Nd. und Trocknen desselben bei 100°. Fällt man bei 100° und trocknet bei der gleichen Temp., so entspricht der erhaltene Körper der Zus. $11CaO,10B_2O_3,18H_2O$. — Bei 200° enthält die Verb. noch 1 Mol. H_2O, bei 300° ist sie noch nicht wasserfrei. Beim Auswaschen absorbiert sie CO_2 und ist dann nach dem Trocknen wasserärmer, im übrigen aber unverändert. H. Rose (*Pogg.* **86**, 561; *J. B.* **1852**, 312).

γ) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. 1. *α-Verbindung.* — Man erwärmt das Hexahydrat unter Umrühren in W. nicht über 50°. Die Umwandlung ist, besonders wenn man impft, in einigen Stunden vollkommen. Länglich rechteckige Kristalle, welche sich unweit 24° wieder in Hexahydrat verwandeln können. Van't Hoff u. Meyerhoffer; Van't Hoff u. Behn.

		Van't Hoff u. Meyerhoffer.
CaO	28.3	28.3
B_2O_3	35.3	35.1
H_2O	36.4	36.5
$CaO,B_2O_3,4H_2O$	100.0	99.9

2. *β-Verbindung.* — Entsteht beim Erhitzen der α-Verbindung unter beträchtlicher Kontraktion. Bei Ggw. einer Lsg. von NaCl von 10% vollzieht sich die Umwandlung bei 40°. in W. naturgemäß bei höherer Temp. — Sehr charakteristische augitähnliche Kristalle. Stabil, kann bereits bei gewöhnlicher Temp. aus dem Hexahydrat entstehen. VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER. — Enthielt 35.4% H_2O, ber. 36.4%.

δ) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — 1. Der weiße Nd., welchen man beim Versetzen der Lsg. eines Ca-Salzes mit $Na_2B_4O_7$ erhält, wird ausgewaschen und mit überschüssiger $Ca(OH)_2$-Lsg. versetzt. Er wird in kurzer Zeit viel weniger voluminös und verwandelt sich im Laufe einiger Stunden vollständig in Kristalle. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30.** (1883) 248; auch *Compt. rend.* **96.** (1883) 1663). — 2. Man löst 12.4 g H_3BO_3, 11.4 g KOH und 11 g wasserfreies $CaCl_2$ in je 100 ccm H_2O. Man fügt zu der KOH-Lsg. 10 ccm der $CaCl_2$-Lsg., saugt zur Entfernung von $CaCO_3$ von dem Nd. ab und fügt nun den Rest des $CaCl_2$ hinzu. Von der entstehenden Kalkmilch gibt man soviel zu der w. H_3BO_3-Lsg., daß eben eine Trübung entsteht und filtriert ab. Nun impft man die Kalkmilch mit $CaO,B_2O_3,6H_2O$ und gibt unter Umschütteln von der teilweise neutralisierten H_3BO_3-Lsg. je 10 ccm pro Minute hinzu, wobei man die Boratbildung mikroskopisch verfolgt. Man darf nicht über den Neutralitätspunkt hinausgehen, kann jedoch einen kleinen Ueberschuß von $Ca(OH)_2$ durch Waschen mit etwas NH_4Cl entfernen. VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER (*Ann.* **351,** (1906) 101). — Sechsseitige Prismen oder dünne, hexagonale Täfelchen von sehr guter Ausbildung. Zeigt zahlreiche Flächen; stark lichtbrechend, wirkt auf polarisiertes Licht stark ein. — Wird bei 80° schnell wasserfrei. Löst sich in W.; die wss. Lsg. enthält bei 10° 2 g im l. Sie zersetzt sich nicht, auch nicht durch das CO_2 der Luft. Reagiert stark alkalisch. DITTE.

		VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER.	
CaO	23.9	23.9	23.9
B_2O_3	29.9	29.1	29.3
H_2O	46.2	46.4	
$CaO.B_2O_3.6H_2O$	100.0	99.4	

DITTE hatte die Verb. als Heptahydrat angesprochen.

e) $4CaO.5B_2O_3.9H_2O$. — Natürlich als *Pandermit.* — Durch Umwandlung von 5 g Boronatrocalcit in einer Lsg. von 45 g NaCl und 55 g KCl in 180 g H_2O. Kristallinische Ausbildung und Doppelbrechung des entstandenen Prod. stellt sich erst im Laufe einiger Tage ein. VAN'T HOFF (*Ber. Berl. Akad.* **1906**, II. 572). — Analyse von künstl. Pandermit ergab 31.4% CaO, 48.9% B_2O_3, 18.9% H_2O; solche von natürlichem ergab: 31.7% CaO, 49.8% B_2O_3, 18.4% H_2O. KRAUT (*Z. anal. Chem.* **36.** (1897) 165) hatte in natürlichem Pandermit gefunden: 32.3% CaO, 49.9% B_2O_3, 18.2% H_2O. Aus diesen Zahlen schließt VAN'T HOFF auf das Verhältnis $CaO : B_2O_3 = 4 : 5$; früher hatten die Mineralogen auch die Zus. 2 : 3 in Betracht gezogen.

f) $2CaO.3B_2O_3$. α) *Wasserfrei.* — Man schmilzt, wie bei $CaO.B_2O_3$ beschrieben, CaO mit einem geringen Ueberschuß von B_2O_3 bei Ggw. von KCl und NaCl zusammen. Auch durch Schmelzen gewisser Calciumborate mit B_2O_3 und Alkalichlorid. — Lange, leichte, seidenglänzende Nadeln. DITTE (*Compt. rend.* **77.** (1873) 785).

			DITTE. (Mittel.)
2CaO	112	34.78	34.67
$3B_2O_3$	210	65.22	65.33
$2CaO.3B_2O_3$	322	100.00	100.00

β) *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — Natürlich als *Colemanit.* — 1. Man erhitzt ein Gemisch von 140 ccm H_2O, 50 g NaCl, 4 g Boronatrocalcit (und 0.4 g Borsäure

zur Verhinderung der Pandermitbildung) nach dem Impfen mit 0.5 g natürlichem Colemanit acht Tage lang in einer Porzellanflasche auf 70°; Erhitzen in Glasgefäßen führt viel schwieriger zum Ziel; auch ohne Impfen läßt sich die Verb. kaum erhalten. Ihre B. findet noch bei 25° statt. VAN'T HOFF (*Ber. Berl. Akad.* **1906**. II. 690). — 2. In besonders schönen Kristallen, D. 2.43, durch Entwässern des Monohydrats bei 83° bei Ggw. einer Lsg. von H_3BO_3. Wenn sämtliches Ca in Form von Colemanit am Boden liegt, so enthält die Lsg. auf 100 g 4.8 g H_3BO_3 und 0.1 g CaO. VAN'T HOFF (*Ber. Berl. Akad.* **1907**. 653).

		VAN'T HOFF. 1)	2)
CaO	27.2	27.2	27.2
B_2O_3	50.9	50.3	51.6
H_2O	21.9		21.2
$2CaO,3B_2O_3,5H_2O$	100.0		100.0

γ) *Mit* 7 *Mol.* H_2O. — Durch Erhitzen des Monohydrates bei 100° mit einer H_3BO_3-Lsg. von 3%. Wohlkristallisierte, längliche Rechtecke. VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER.

		VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER.
CaO	25.1	26.0
B_2O_3	46.8	47.0
H_2O	28.1	28.1
$2CaO,3B_2O_3,7H_2O$	100.0	101.1

δ) *Mit* 9 *Mol.* H_2O. — Durch Einw. von W. auf $CaO.3B_2O_3,8H_2O$ bei gewöhnlicher Temp. Oder aus 25 g $CaO.B_2O_3.6H_2O$, 8.6 g H_3BO_3 und 150 ccm H_2O bei 100°, vorteilhaft unter Rühren. Sehr gut ausgebildet, augitähnlich, ähnlich dem $CaO.B_2O_3.4H_2O$ (β-Verb.). VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER.

		VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER.
CaO	23.1	23.2
B_2O_3	43.4	43.7
H_2O	33.5	33.8
$2CaO,3B_2O_3,9H_2O$	100.0	100.7

Durch Fällen einer Lsg. von $Na_2B_4O_7$ mit einer solchen gleicher Mol. oder eines Ueberschusses von $CaCl_2$ erhält man einen Nd., welcher nach dem Auswaschen die Zus. $2CaO,3B_2O_3$ besitzt und nach dem Trocknen bei 100° 3½ oder 5, nach dem Trocknen bei 300° noch 1½ Mol. H_2O enthält. H. ROSE (*Pogg.* **86**, 561; *J. B.* **1852**, 312). — Aus der Lsg. von Boronatrocalcit in W. erhielt KRAUT (*Arch. Pharm.* [2] **112**, 33; *J. B.* **1862**, 761) eine Verb., welche lufttrocken 26.20% CaO, 24.42% H_2O enthielt; ber. für $2CaO,3B_2O_3,6H_2O$: 26.09% CaO, 25.15% H_2O; nach dem Trocknen über konz. H_2SO_4 enthielt die Verb. 5 Mol., bei 120° 3 Mol. H_2O.

g) $3CaO.5B_2O_3,9H_2O$. — Man erhitzt Boronatrocalcit in einer Lsg. von $Na_2B_4O_7$ bzw. in der Fl., in welcher er nach der Darstellungsweise von VAN'T HOFF entstanden war. Intermediär entsteht hierbei eine Verb. $2CaO.3B_2O_3,7H_2O$. — Aussehen fast wie dasjenige des künstl. Boronatrocalcits, doch sind die feinen Nadeln etwas kompakter. VAN'T HOFF (*Ber. Berl. Akad.* **1906**. II. 568). — Fällt man Lsgg. von $Na_2B_4O_7$ in der Kälte mit $CaCl_2$, so entspricht der nicht ausgewaschene Nd. nach dem Trocknen bei 100° der Zus. $3CaO,5B_2O_3$, 8 oder $9H_2O$. Besonders rein erhält man diese Verb. bei Anwendung von überschüssigem $Na_2B_4O_7$ und Auswaschen des Nd. Sie hält bei 200° noch 3½, bei 300° noch 2 Mol. H_2O zurück. H. ROSE.

		VAN'T HOFF.	
CaO	24.7	24.4	24.1
B_2O_3	51.4	50.2	51.7
H_2O	23.9		23.1
$3CaO.5B_2O_3.9H_2O$	100.0		98.9

h) $CaO,2B_2O_3$. α) *Wasserfrei.* — Man schmilzt CaO mit überschüssigem B_2O_3 und einem Gemisch von KCl und NaCl in der bei CaO,B_2O_3 beschriebenen Weise zusammen. Auf diese Weise erhält man die Verb. langsam in platten, in k. Säuren l. Nadeln. Ditte. — Durch direktes Zusammenschmelzen von CaO und B_2O_3 erhält man die Verb. in Form einer harten, glasigen M., welche an der Luft beständig ist, aber beim Digerieren mit W. zersetzt wird. Blount (*Chem. N.* **54**, 208; *J. B.* **1886**, 387). — Schmilzt man CaO mit überschüssiger Borsäure, so bilden sich zwei Schichten, deren obere nur leicht getrübt war, sich in W. klar löste und 0.95 % CaO enthielt. Die untere dagegen war glasklar, enthielt 76.72 % B_2O_3 und entglaste bei kurzem Erhitzen, worauf sie nach dem Pulvern an W. 14.5 % B_2O_3 abgab. Der Rückstand bestand aus $2CaO,B_2O_3$. Guertler (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 243).

		Guertler.
CaO	28.58	27.94
B_2O_3	71.42	72.02
$CaO,2B_2O_3$	100.00	99.96

β) *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — Man fügt zu bei 40° gesättigter H_3BO_3-Lsg. eine Lsg. von $Ca(OH)_2$, filtriert die Lsg. und erhitzt sie auf 70°, wobei ein Nd. entsteht, der sich beim Erkalten wieder löst. Entfernt man jedoch vorher die Mutterlauge bis auf einen kleinen Teil, so verwandelt sich der Nd. darin im Laufe eines Monats in kleine, kurze Nädelchen, die zu strahlenförmigen Gruppen vereinigt sind. — Geht beim Behandeln mit viel W. in CaO,B_2O_3 über. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 251; auch *Compt. rend.* **96**, (1883) 1663).

γ) *Verschiedene Angaben.* — Ein Tetrahydrat, welches als *Bechilit* oder *Hayesin* angeblich natürlich vorkommt, existiert nach Van't Hoff (*Ber. Berl. Akad.* **1907**, 652), wahrscheinlich nicht, da es ihm weder gelang ein natürliches Prod. von der Zus. des Bechilits zu erhalten, noch denselben künstlich darzustellen. Die Angabe von Lecanu (*J. Pharm.* [3] **24**, 22; *J. B.* **1853**, 852), daß aus der Lsg. des Boronatrocalcits in sd. W. $CaO,2B_2O_3,4H_2O$ entsteht, ist somit auch unrichtig. Lecanu fand darin 20.38 % CaO, 50.62 % B_2O_3 und 29.00 % H_2O; ber. 20.89 % CaO, 52.24 % B_2O_3, 26.87 % H_2O. In Wirklichkeit entsteht hierbei die Verb. e). Van't Hoff. — $CaCO_3$ erleidet beim Erhitzen mit wss. H_3BO_3 Zers.; bei Erkalten fallen Kristallmassen aus, welche der Zus. $CaO,2B_2O_3,8H_2O$ entsprechen. Diese verlieren bei 75 bis 80° die Hälfte ihres Kristallwassers, bei 100° noch ein weiteres Mol. Sie werden durch CO_2 nicht angegriffen. Popp (*Ann. Suppl.* **8**, (1872) 10). — Fügt man $CaCl_2$ zu einer w. wss. Lsg. von $Na_2B_4O_7$, so löst sich der Nd. anfangs wieder auf, bleibt jedoch bei Anwendung größerer Mengen von $Na_2B_4O_7$ bestehen und ballt sich zu einer weichen M. zusammen. Berzelius. Diese ist ll. in wss. NH_4Cl oder $CaCl_2$. Sie schmilzt beim Erhitzen zu einer glasartigen Masse. Die aus $Na_2B_4O_7$ und $Ca(NO_3)_2$ erhaltene Fällung besitzt lufttrocken die Zus. CaO,B_2O_3,H_2O; gef. 26.4 % CaO, 61.1 % B_2O_3, 12.5 % H_2O; ber. 26.3 % CaO, 65.3 % B_2O_3, 8.4 % H_2O. Tünnermann (*Kastn. Arch.* **20**, 50). Nach Popp besteht der durch $CaCl_2$ aus $Na_2B_4O_7$-Lsg. gefällte Nd. aus neutralem Salz, welches bei gewöhnlicher Temp. nicht, wohl aber bei 35° durch CO_2 zerlegbar ist. Leitet man CO_2 in die sd. Lsg., so entsteht $CaCO_3$ und $CaO,2B_2O_3$. Popp.

i) $CaO,3B_2O_3$. α) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Kocht man Doppelspat mit sd. gesättigter wss. H_3BO_3, so erhält man $CaO,3B_2O_3,4H_2O$ in Form einer weißen Kristallkruste, welche bei 200° wasserfrei wird und bei 400° zu einer glasartigen Fl. schmilzt. Ditte (*Compt. rend.* **77**, (1873) 783). — Man läßt die Verb. β) in ihrer Mutterlauge stehen, bis das die Umwandlung anzeigende Dilatometer keine Ausdehnung mehr anzeigt. Stark doppelbrechende, kleine Rechtecke. Van't Hoff u. Meyerhoffer (*Ann.* **351**, (1906) 105).

Dargest. bei 50°.	Berechnet.	Van't Hoff u. Meyerhoffer. Gefunden.
CaO	16.6	16.5
B_2O_3	62.1	62.2

β) Mit 8 *Mol.* H_2O. — Das Dodekahydrat ist instabil und verwandelt sich spontan unter Feuchtwerden in das Oktohydrat, daß auch durch vorheriges Impfen direkt erhalten werden kann. Wenig charakteristische, doppelbrechende Blättchen. VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER.

	Berechnet.	VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER. Gefunden.
CaO	13.7	13.8
B_2O_3	51.2	51.3

γ) Mit 12 *Mol.* H_2O. — Man schüttelt eine Mischung von 10 g $CaO,B_2O_3,6H_2O$ und 20 g H_3BO_3 mit 300 ccm H_2O dann und wann in der Kälte, wobei eine Art von Abbinden stattfindet, die nach 24 Stunden beendigt ist. Mit A. zu waschen, bei gewöhnlicher Temp. zu trocknen. Geht von selbst in das Oktohydrat über. VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER.

	Berechnet.	VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER. Gefunden.	
CaO	11.7	11.2	11.6
B_2O_3	43.5	42.2	42.7

k) $CaO,4B_2O_3$. *α) Mit* 9 *Mol.* H_2O. — Wird als weißes Pulver durch Kochen von Kalkmilch mit überschüssiger H_3BO_3 erhalten. LAURENT (*Compt. Chim.* **1850**, 33; *Ann.* **76**, 264; *J. B.* **1850**, 257).

		LAURENT.
CaO	11.2	10.7
B_2O_3	56.2	57.3
H_2O	32.6	32.0
$CaO,4B_2O_3,9H_2O$	100.0	100.0

β) Mit 12 *Mol.* H_2O. — Man behandelt eine bei 40° gesättigte Lsg. von H_3BO_3 mit Kalkmilch, filtriert die Fl. und verdunstet sie langsam bei gewöhnlicher Temp. Es bilden sich durchsichtige Nadeln, welche leicht an den Gefäßwänden emporklettern. — Zersetzt sich bei 70° in W., Borsäure und weniger lösliches Biborat, das seinerseits mit W. wieder unter B. von Monoborat zerfällt. — Enthielt 10.14 % CaO, 50.72 % B_2O_3 und 39.14 % H_2O. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 252; auch *Compt. rend.* **96**, (1883) 1663).

l) *Verschiedene Angaben über Calciumborate.* — Ueber die Paragenese der Calciumborate in den natürlichen Salzlagern vgl. VAN'T HOFF (*Ber. Berl. Akad.* **1907**, 655). — Angefeuchtete Gemische von Kalk und Borsäure erhärten im Verlaufe einiger Tage, besonders wenn das Verhältnis der Borsäure zum Kalk etwa 1 : 30 ist. REED (*Chem. N.* **51**, 63; *C.-B.* **1885**, 198). — Eine wss. Lsg. von $Na_2B_4O_7$ greift auch bei Siedehitze $CaCO_3$ nicht an. DITTE. Nach TISSIER (*Compt. rend.* **39**, 192; *J. B.* **1854**, 299; *Compt. rend.* **45**, 411; *J. B.* **1857**, 94) ist $Ca(OH)_2$, nicht aber $CaCO_3$ in sd. wss. H_3BO_3 löslich (vgl. auch oben); kocht man eine l. Ca-Verb. mit einem Ueberschuß von sd. wss. H_3BO_3, so erhält man keine Fällung, wenn man so viel $Na_2B_4O_7$ hinzufügt, daß der Natriumgehalt des letzteren der Menge der angewandten Ca-Verb. äquivalent ist. TISSIER. — $Na_2B_4O_7$ gibt mit wss. $Ca(OH)_2$ einen weißen, geschmacklosen Nd. BERGMAN (*Opusc.* **3**, 363). Behandelt man Gips mit einer Lsg. von Ammoniumborat, so bildet sich etwas Calciumborat; bei Siedehitze erhält man eine Lsg., aus welcher beim Erkalten Calciumborat kristallisiert. POPP. — Versetzt man eine Lsg. von $Na_2B_4O_7$ mit der äquivalenten Menge $CaCl_2$ bei Siedetemperatur und kocht noch einige Zeit, so besitzt der Nd. nach dem Abpressen, wobei nicht auszuwaschen ist, und nach dem Trocknen bei 100° die Zus. $7CaO,10B_2O_3,18H_2O$. — Fällt man die Mischung gleicher Mol. H_3BO_3 und $CaCl_2$ mit NH_3, so besitzt der erst nach einigen Stunden entstehende Nd. nach dem Trocknen bei 100° die Zus. $3CaO,4B_2O_3,7H_2O$. H. ROSE. Sämtliche von ROSE erhaltenen Ndd. enthielten noch NaCl, NaOH oder $CaCl_2$, einige enthielten auch CO_2. Analysen vgl. im Original.

C. *Calciumperborat.* — Analog dem Baryumperborat durch Umsetzung von $NaBO_3$ mit $CaCl_2$. Wl. in W., zersetzt sich jedoch mit W. viel schneller als das Baryumsalz (vgl. S. 99) und ließ sich daher nicht analysieren. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Ber.* **31**, (1898) 954); vgl. auch BRUHAT u. DUBOIS (*Compt. rend.* **140**, 506; *C.-B.* **1905**, I, 853).

D. *Calciumborofluorid.* — Wird bei freiwilligem Verdunsten der noch sauren Lsg. von $CaCO_3$ in $HBFl_4$, oder der Lsg. von amorphem $CaFl_2$ in $HBFl_4$ als gallertartiger Nd.

erhalten, der Lackmus rötet und sauer schmeckt. W. zersetzt ihn in ein saures Salz, welches sich löst, und ein basisches, welches zurückbleibt und überschüssiges $CaFl_2$ enthält. BERZELIUS.

E. *Calciumborochlorid.* a) $3CaO,CaCl_2,B_2O_3$. — Trägt man eine beliebige Mischung von B_2O_3 und CaO in geschmolzenes stark überschüssiges $CaCl_2$ ein, so erfolgt alsbald Erglühen und völlige Lösung. Nach einiger Zeit erfolgt Trübung der Schmelze unter Ausscheidung der kristallisierten Verb., die man in größeren Kristallen erhalten kann, wenn man den Tiegel mehrere Stunden lang seitlich so erhitzt, daß ein Teil des $CaCl_2$ ungeschmolzen bleibt, und darauf das geschmolzene schnell abgießt. — Triklin, jedoch monokliner Symmetrie nahestehend. Kombination von {110}, {1$\bar{1}$0}, {010}, {hkl}, {h$\bar{k}$l}, {hk$\bar{l}$}, {h$\bar{k}\bar{l}$}. (110) : (010) = 54°50′; (1$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$0) = 53°40′; [hkl, h$\bar{k}$l] : [100] = 55° ½′; [hkl,h$\bar{k}$l] : [00$\bar{1}$] = 75°. LE CHATELIER. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 734). — W. und Luftfeuchtigkeit zersetzen schnell, absol. A. langsam. LE CHATELIER (*Compt. rend.* 99, (1884) 276); bestätigt von OUVRARD (*Compt. rend.* **141**, (1905) 351).

		LE CHATELIER.
CaO	48.2	48
$CaCl_2$	31.7	32
B_2O_3	20.1	20
$3CaO,CaCl_2,B_2O_3$	100.0	100

b) $3CaO,CaCl_2,3B_2O_3$. — Man verfährt wie zur Darst. von $3CaO,CaCl_2,5B_2O_3$, benutzt aber 0.5 Mol. CaO auf 1 Mol. B_2O_3 und 5 Mol. $CaCl_2$. Nach dem Auswaschen hinterbleiben körnige, schwach doppelbrechende Kristalle, die in W. undurchsichtig werden, aber immerhin durch verd. Essigsäure von flockigen Verunreinigungen befreit werden können. Dieselben bilden sich auch beim Schmelzen von 1 T. B_2O_3 mit 8 T. $CaCl_2$. OUVRARD.

	Berechnet.	OUVRARD. Gefunden.
CaO	45.4	45.8
Cl	14.6	14.5
B_2O_3	43.0	42.9

c) $3CaO,CaCl_2,5B_2O_3$. — Man schmilzt gleiche T. B_2O_3 und $CaCl_2$; die beiden Schmelzen vereinigen sich erst allmählich. Man kann auch die Menge des $CaCl_2$ bis fast auf das fünffache vermehren, in welchem Falle die sich beim Abkühlen bildenden Kristalle besonders gut ausgebildet sind; Zugabe von weniger als 0.25 Mol. CaO auf 1 Mol. B_2O_3 ist ohne Nachteil. Die erkaltete Schmelze wird mit W. ausgelaugt. Es hinterbleiben nadelförmige, gestreifte Prismen von longitudinaler Auslöschung, bis 1 cm lang. — Kaltes W. und verd. Essigsäure greifen wenig an, k. starke Säuren lösen auch in großer Verd. OUVRARD (*Compt. rend.* **141**, (1905) 352).

	Berechnet.	OUVRARD. Gefunden.
CaO	35.5	35.8
Cl	11.1	11.2
B_2O_3	55.4	55.8

F. *Calciumbromoborat.* a) $5CaO,CaBr_2,B_2O_3$. — Man erhitzt 1 Mol. B_2O_3 und 2 Mol. $CaBr_2$ mit oder ohne Zugabe von höchstens 0.5 Mol. CaO zum Schmelzen, kühlt sehr langsam ab und nimmt mit k. W. auf. — Nadeln oder Prismen von longitudinaler Auslöschung. Gegen h. W. und sehr verd. Essigsäure ziemlich beständig, ll. in starken, selbst verd. Säuren. OUVRARD (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1023).

	Berechnet.	OUVRARD. Gefunden.
CaO	31.19	30.89
Br	22.28	21.96
B_2O_3	48.76	48.10

b) $3CaO,CaBr_2,B_2O_3$. — Aus einer Schmelze von 1 Mol. B_2O_3, 2 Mol. $CaBr_2$ und 1 Mol. CaO. — Schwach doppelbrechende, durchsichtige Oktaeder, wenig veränderlich durch W., ll. in verd. Essigsäure. OUVRARD.

	Berechnet.	OUVRARD. Gefunden.
CaO	38.75	38.21
Br	27.68	27.30
B_2O_3	36.33	35.81

Jodhaltige Verbb. analoger Zus. konnte OUVRARD nicht erhalten.

Calcium und Kohlenstoff.

Uebersicht: A. *Calciumcarbid.* CaC_2, S. 319. — B. *Calciumkarbonat* (Uebersicht daselbst). a) Basisches, S. 324. — b) Normales, S. 324. — c) Saures, S. 334. — C. *Calciumacetat*, S. 336. — D. *Calciumoxalat*, S. 337. — E. *Calciumtartrat*, S. 339. — F. *Calciumcyanid*, S. 341. — G. *Calciumcyanamid.* CaN_2C, S. 342. — H. *Carbaminsaures Calcium.* $Ca(O.CO.NH_2)_2$, S. 343. — J. $Ca(NO)_2,Ca(C_2H_3O_2)_2,2CH_3CO_2H,4H_2O$ (*Calciumacetohypazotit*), S. 344. — K. *Calciumsulfokarbonat*, S. 344. — L. *Calciumrhodanid*, S. 345. — M. *Calciumchlorid-Calciumkarbonat*, S. 345. — N. und O. *Calciumchlorid, -acetat und -oxalat*, S. 346. — P bis S. *Calciumchlorid mit organischen Basen*, S. 347. — T. *Calciumbromid-Phenylhydrazin*, S. 347. — U. *Calciumjodid-Anilin*, S. 347. — V. *Calciumkarbonophosphat*, $2CaHPO_4,2CO_2,CaH_2(CO_3)_2$, S. 347. — W. $3Ca_3(PO_4)_2,CaCO_3$, S. 347.

A. *Calciumcarbid.* CaC_2. — Zuerst erhalten durch WÖHLER (*Ann.* **124**, 220; *J. B.* **1862**, 441), als er eine Ca-Zn-Legierung bei sehr hoher Temp. mit Kohle in Berührung brachte. BORCHERS (*Z. Elektrochem.* **2**, 7, 163; *J. B.* **1895**, 760, 761) hatte bereits im Jahre 1881 konstatiert, daß sämtliche Metalloxyde durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff reduzierbar sind. WILLSON hatte 1888 ähnliche Versuche gemacht und im Jahre 1893 in Amerika ein diesbezügliches Patent genommen. BÖHM (*J. f. Gasbeleuchtung* **43**, 235; *J. B.* **1900**, 282) hatte bereits 1891 ein Patent auf Darst. von CaC_2 eingereicht. Zur Geschichte des CaC_2 vgl. u. a. KORDA (*Monit. scient.* **39**, II, 409; *J. B.* **1895**, 761); LIEBETANZ (*Z. angew. Chem.* **1898**, 631; *C.-B.* **1898**, II, 263); WINCKLER (*Ber.* **23**, (1890) 120) beobachtete das Carbid bei der Reduktion von $CaCO_3$ mit Mg.

a) *Darstellung.* — 1. Man erhitzt eine Mischung von CaO oder $CaCO_3$ mit Kohle im elektrischen Ofen. BULLIER (*D. R.-P.* 77168 (1894); *J. B.* **1894**, 576). Man erhitzt eine Mischung von 70 g Zuckerkohle und 120 g CaO (Anwendung von $CaCO_3$ ist weniger zu empfehlen) in einem Kohletiegel 15 bis 20 Minuten mittels eines Stromes von 350 Volt und 70 Amp. MOISSAN (*Compt. rend.* **118**, (1894) 501; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 1002; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 247). — Bei der verhältnismäßig niedrigen Temp. von 1600° gelingt die Darst. bei guter Stromausbeute, wenn man unter erhöhtem Druck arbeitet. Zu diesem Zwecke elektrolysiert man ein Gemisch von $CaCO_3$ und Kohle im luftdicht verschlossenen Gefäß, aus dem man zuerst zur Verhinderung der Cyanidbildung die Luft abgesaugt hat. Das entstehende CO_2 bewirkt den erhöhten Gasdruck. DIESLER (*D. R.-P.* 125209 (1898); *C.-B.* **1901**, II, 902). — Zur Carbidbildung in einem Gemisch von 12 T. Kohle und 7 T. CaO sind mindestens 700 Watt erforderlich; die Rk. setzt bei einer Temp. von 1620° ein, wobei die Umwandlung des Systems $CaO + 3C$ in $CaC_2 + 3CO$ einem Partialdruck des

CO von $^1/_5$ Atmosphäre entspricht. Durch Erhitzen von CaC_2 mit CO läßt sich auch die umgekehrte Rk. erzielen. Durch Verminderung des Partialdruckes des CO läßt sich die Reaktionstemperatur herabsetzen. ROTHMUND (*Ges. Wiss. Götting.* 1901, 224; *C.-B.* **1902**, I, 1045; *Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 136). Da metallisches Ca bereits bei viel niedrigerer Temp. als CaO mit Kohle reagiert, so erhält man schon bei 650° CaC_2, wenn man ein Gemisch von $^1/_5$ $CaFl_2$ mit $^4/_5$ $CaCl_2$ im Kohletiegel mit 10 bis 15 Amp. und 120 Volt unter Beigabe von grobem Kohlepulver und Anwendung eines Kohlestabes als negativem Pol elektrolysiert. Die Ausbeute ist jedoch gering. MOISSAN (*Compt. rend.* **138**, 661; *C.-B.* **1904**, I, 1059). Aehnliche Verfahren hatte BULLIER bereits früher angegeben; vgl. BULLIER (*Compt. rend.* **138**, 904; *C.-B.* **1904**, I, 1326); nach MOISSAN (*Compt. rend.* **138**, 1194; *C.-B.* **1904**, II, 15), sind jedoch die Vorschriften BULLIERS wenig zu empfehlen. — Ein Zusatz von fein verteiltem Pb oder Sn oder der Oxyde dieser Metalle bei der elektrolytischen Bereitung des CaC_2 ist deshalb von Vorteil, weil er eine bessere Leitfähigkeit für die Elektrizität, wie auch für die Temp. bedingt; die Metalloxyde werden dabei in die Metalle verwandelt. SEBALD (*D. R.-P.* 103367 (1897); *C.-B.* **1899**, II, 496). Ein Ausgangsmaterial, welches den elektrischen Strom gut leitet, erhält man durch Verkokung eines Gemisches von CaO mit schweren Kohlenwasserstoffen, wie Pech, Asphalt, u. a. m. LEEDE (*D. R.-P.* 113674 (1898); *C.-B.* **1900**, II, 702). Vorteilhaft erhitzt man das Gemisch von CaO und Kohle zuerst in einem Schachtofen, von wo das vorgewärmte Material in ein Knallgasgebläse geleitet und darin auf 2300 bis 2400° erhitzt wird; erst dann bringt man die Mischung auf die Temp. des elektrischen Lichtbogens. PICTET (*D. R.-P.* 97711 (1896); *C.-B.* **1898**, II, 616). LANDIN (*D. R.-P.* 104568 (1897); *C.-B.* **1899**, II, 800) formt das Ausgangsmaterial durch Zugabe von Teer und Erhitzen auf 300 bis 500° zu einer gleichmäßig gesinterten Masse. HARTENSTEIN (*D. R.-P.* 102820 (1897); *C.-B.* **1899**, II, 464) preßt das kohlenstoffhaltige Material z. B. mittels Preßgas in das CaO ein und setzt die M. dann dem elektrischen Strom aus. — Leichtere Schmelzbarkeit bei der Darst. wird erzielt durch Zusatz von $CaCl_2$ oder $CaFl_2$, deren Zusatz bereits in geringer Menge einen günstigen Einfluß ausübt. LANDIN (*D. R.-P.* 108548 (1897); *C.-B.* **1900**, I, 1152).

Aus berechneten Mengen eines Gemisches von Zuckerkohle und CaO entsteht beim Erhitzen auf die Temp. des schmelzenden Pt noch keine Spur von CaC_2. MOISSAN (*Compt. rend.* **138**, 243; *C.-B.* **1904**, I, 709). Nach zehn Minuten langem Erhitzen eines innigen Gemisches von Koks und CaO läßt sich bei 1700° noch kein CaC_2, bei 1725° etwas, bei 1740° schon mehr CaC_2 nachweisen; vgl. jedoch S. 319 u. S. 321. LAMPÉN (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 846; *C.-B.* **1906**, II, 828). — Der elektrische Strom spielt bei der B. des CaC_2 keine Rolle, sondern nur die hohe Temp. BORCHERS; KRÜGER (*Elektrochem. Z.* **2**, 30; *J. B.* **1895**, 763). Bei Anw. zu starker elektrischer Ströme wird das Carbid wieder zersetzt. MOISSAN (*Compt. rend.* **126**, 302; *C.-B.* **1897**, I, 495). — Bei der Darst. entweicht an der Elektrode O, während sich im Innern Calciumdampf findet. Dies erklärt GIN (*Z. Elektrochem.* **8**, 397; *C.-B.* **1902**, II, 308), durch die Annahme, daß in der heißesten Zone des Ofens vollkommen dissoziiertes CO vorhanden wäre, dessen C sich aber nach: $2CaO + 4C = 2CaC_2 + O_2$ umsetze. Die B. von CO erfolge nach: $CaC_2 + 2CaO = 3Ca + 2CO$, was durch MOISSAN auch experimentell gezeigt wurde. GIN. — Ueber Darst. im Kleinen: KRÜGER.

2. Nach: $Ca_3(PO_4)_2 + 14C = 3CaC_2 + 2P + 8CO$ im elektrischen Ofen, wobei der P abdestilliert. HILBERT u. FRANK (*D. R.-P.* 92838 (1896); *J. B.* **1897**, 583). — 3. Man erhitzt im elektrischen Ofen ein Gemisch von $CaSO_4$ bzw. CaS und Kohle, dem man zur völligen Entschwefelung noch ein Metall (Fe, Mn) oder ein Oxyd (Fe_2O_3) beigibt. JACOBSEN (*D. R.-P.* 89959 (1895); *C.-B.* **1897**, I, 528); LIMB (*D. R.-P.* 117920 (1899); *C.-B.* **1901**, I, 427). — 4. Ohne Anwendung von Elektrizität kann man CaC_2 darstellen, wenn man dem Gemisch von CaO und Kohle Al hinzufügt und die M. mittels einer Zündpille zur Rk. bringt. WOLFF (*D. R.-P.* 105631 (1898); *C.-B.* **1900**, I, 80). — 5. Man erhitzt in einer eisernen Flasche 45 g Na mit einem innigen Gemenge gut gepulverter Gaskohle, das man mit getrocknetem $CaCl_2$ überschichtet, eine halbe Stunde lang auf helle Rotglut. Das Karbid ist stark mit Kohle untermischt. TRAVERS (*Proc. Chem.*

Soc. **9**, (1893) 15; *Ber.* 27, (1894) 593 (Ref.)). — 6. Erhitzt man Calciumborat, z. B. Pandermit, mit Kohle und einem Metall im elektrischen Ofen, so erhält man außer CaC_2 noch das Borid des betr. Metalls. BAKER (*D. R.-P.* 126492 (1900); *C.-B.* **1901**, II, 1375).

Um das Carbid frei von Si zu erhalten, fügt man der Schmelze Fe oder dessen Oxyde, oder auch Cu oder Cu-Legierungen in berechneter Menge hinzu. Diese verwandeln sich in Silicide, welche sich unterhalb der Carbidschmelze ansammeln. RATHENAU (*D. R.-P.* 122266 (1900); *C.-B.* **1901**, II, 247). Durch einen Zusatz von Mn-Verbb. erhält man eine Schlacke, welche den gesamten S- und P-Gehalt des Carbids mit fortnimmt, so daß ein Prod. entsteht, das mit W. weder H_2S noch PH_3 liefert. Eine Schlackenbildung kann jedoch umgangen werden, wenn man der Schmelzmischung P- und S-freie Lsgg. von Schwermetallen zusetzt, und zwar nur in solcher Menge, daß die schädlichen Bestandteile an das Schwermetall gebunden werden können. ZÜHL u. EISEMANN (*D. R.-P.* 125208 (1900); *C.-B.* **1901**, II, 1099). Um aus dem technischen CaC_2 die letzten Reste von unverändertem CaO zu entfernen, bestreut man die erhitzte Form, in welche das Carbid vom Ofen aus abgelassen werden soll, mit Kohlepulver; dies wird beim Eingießen des Carbides unter Gasentwicklung leicht absorbiert. HARTENSTEIN (*D. R.-P.* 185324 (1906); *C.-B.* **1907**, II, 754). — In einer nicht durch W., sondern nur durch NaOH angreifbaren Form erhält man das Carbid durch mechanische Behandlung mit trocknenden Oelen. Da sich bei der Verwendung desselben $Ca(OH)_2$ bildet, so wird das NaOH wieder frei und kann stets von neuem benutzt werden. LUNDSTRÖM (*D. R.-P.* 104925 (1897); *C.-B.* **1899**, II, 1006); v. ORLOWSKY (*D. R.-P.* 107048 (1898); *C.-B.* **1900**, I, 838).

Monographisch ausführliche Studie über die Carbidindustrie: WANGEMANN (*Chem. Ind.* **27**, 234, 275, 314; *C.-B.* **1904**, II, 327).

b) *Bildungstemperatur und physikalische Eigenschaften.* — Bildungswärme: Ca (fest) + 2C (Diamant) = CaC_2 + 13.150 Kal. GUNTZ u. BASSET (*Compt. rend.* **140**, 863; *C.-B.* **1905**, I, 1305). Ueber die Bildungstemperatur im elektrischen Ofen vgl. a), Darst. 1. Die Bildungstemperatur aus CaO und C bei $^1/_5$ Atm. CO-Druck liegt bei einer Temp. von 1800 bis 1819°. RUDOLFI (*Z. anorg. Chem.* **54**, 170; *C.-B.* **1907**, II, 515). Das System CaO, C, CaC_2, CO ist bei 1620° unter Atmosphärendruck im Gleichgewicht; die sich hieraus ergebenden Folgerungen vgl. ROTHMUND unter c). — Ganz reines Carbid ist farblos; es bildet eine geschmolzene M., leicht spaltbar, von kristallinischem Bruch. $D.^{18}$ 2.22. Unl. in CS_2, C_6H_6 und in Ligroin. MOISSAN. Die braune Farbe rührt von einem geringen Eisengehalt her; vermeidet man einen solchen, etwa indem man das CaC_2 durch Zers. von $CaC_2.C_2H_2,4NH_3$ oder auf ähnliche, einen Eisengehalt ausschließende Weise darstellt, so bildet es weiße, dünne, vollständig durchsichtige Blättchen. Erhitzt man diese bei Ggw. einer geringen Menge Fe_2O_3, so nehmen sie wieder eine bräunliche Farbe an. MOISSAN (*Compt. rend.* **127**, (1898) 917; *Bull. soc. chim.* **21**, (1899) 921; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 334); auch WEDEKIND (*Allgem. Chem. Ztg.* **4**, Nr. 52; *C.-B.* **1905**, I, 646). — Das elektrische Leitvermögen des geschmolzenen Carbids ist etwa $^1/_{430}$ bis $^1/_{600}$ von dem des Quecksilbers, und zwar zeigt sich bei der Darst. der größte Widerstand auf dem Boden der Carbidblöcke. HANEKOP (*Z. angew. Chem.* **1899**, 592; *C.-B.* **1899**, II, 240). — In eben erstarrendem CaC_2 schmilzt Pt sehr leicht. MOISSAN.

c) *Chemisches Verhalten.* α) *Verhalten beim Erhitzen für sich, gegen Metalloide und deren Verbindungen.* — Wird bei Anwendung elektrischer Ströme von hoher Intensität wieder zersetzt. MOISSAN (*Compt. rend.* **126**, 302; *C.-B.* **1897**, I, 495). Bei der Temp. des schmelzenden Pt verändert es sich noch nicht. MOISSAN (*Compt. rend.* **138**, 243; *C.-B.* **1904**, I, 709). Weiteres über die Zersetzungstemperatur vgl. oben unter a) und b). — Trockener H reagiert bei gewöhnlicher Temp. gar nicht, beim Erhitzen wenig. VENABLE u. CLARKE (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 306; *J. B.* **1895**, 762), reagiert überhaupt nicht. MOISSAN. — Trockener O oxydiert erst bei hoher Temp. VENABLE u. CLARKE. In O verbrennt CaC_2 bei dunkler Rotglut zu $CaCO_3$. MOISSAN. — Cl greift nur in der Hitze unter Erglühen und Schmelzen an: Br reagiert energischer. VENABLE u. CLARKE. Trockenes Cl reagiert erst bei 245° unter Erglühen

der M. und B. von C und $CaCl_2$. Br reagiert bei 350°, J bei 305° in ähnlicher Weise. MOISSAN. — In Schwefeldampf verbrennt es bei 500° zu CaS und CS_2. — N ist noch bei 1200° wirkungslos (vgl. jedoch CaN_2C). MOISSAN. — NH_3 wird beim Ueberleiten über fein gepulvertes, technisches CaC_2 bei 500 bis 620° in N und H zersetzt. Bei 650° beginnt eine Rk. nach: $CaC_2 + 4NH_3 = CaN_2C + NH_4CN + 4H_2$, welche bei dieser Temp. jedoch bereits aufhört, wenn das Carbid 2% N absorbiert hat; die Zers. des NH_3 nimmt jedoch ihren Fortgang. Sie ist bei 750° fast quantitativ. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.* 35, I, 236; *C.-B.* **1905**, I, 1703). — Geschmolzenes CaC_2 löst noch Kohlenstoff auf, und zwar in mit zunehmender Erhitzungsdauer steigenden Mengen (bis über 5%); die Auflösung wird durch die Zers. des CaC_2 begrenzt. KAHN (*Compt. rend.* **143**, 49; *C.-B.* **1906**, II, 599). CO reagiert beim Ueberleiten bei 200 bis 250° nach: $CaC_2 + CO = CaO + 3C$. FRANK (*D. R.-P.* 112416 (1899); *C.-B.* **1900**, II, 827). Ueber das Gleichgewicht im System CaC_2, CaO, CO, C vgl. oben, ROTHMUND (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 163). — Beim Erhitzen mit CO oder CO_2 entsteht Graphit nach: $CaC_2 + CO = CaO + 3C$. Der Prozeß ist jedoch umkehrbar und zwar verläuft die Rk. bei 1600° von rechts nach links, bei etwas tieferer Temp. von links nach rechts. Auch beim Erhitzen des Carbids mit Cl, dampfförmigem P, As, u. a. m. bildet sich Graphit. FRANK (*Z. angew. Chem.* 18, 1733; *C.-B.* **1905**, II, 1843). — P verwandelt bei Rotglut ohne Glüherscheinung in Ca_3P_2. As reagiert ähnlich, jedoch unter lebhafter Wärmeentwicklung. — Si und B sind bei Weißglut wirkungslos. MOISSAN. — B_2O_3 wird im elektrischen Ofen in CaB_6 verwandelt. GEELMUYDEN (*Compt. rend.* **130**, 1026; *C.-B.* **1900**, I, 1010). — H_2O und verd. Säuren entwickeln bereits in der Kälte lebhaft C_2H_2. — Rauchende H_2SO_4 wirkt nur langsam ein; das entstehende Gas wird großenteils von derselben wieder absorbiert. — Rauchende HNO_3 reagiert in der Kälte nicht, beim Erhitzen nur langsam. — Gasförmige HCl bewirkt in der Hitze Erglühen und Entwicklung eines sehr H-reichen Gasgemisches. MOISSAN. Chromschwefelsäure wirkt oxydierend. — Alkalien entwickeln C_2H_2. VENABLE u. CLARKE. — A. reagiert im geschlossenen Rohr bei 180° nach: $2C_2H_5OH + CaC_2 = C_2H_2 + Ca(C_2H_5O)_2$. MOISSAN.

β) *Verhalten beim Erhitzen mit Metallen und Metallverbindungen.* — Na und Mg reagieren bei der Erweichungstemperatur des Glases noch nicht; desgl. Sn noch nicht bei Rotglut. Fe liefert erst bei Tempp., die höher als Rotglut liegen, karburierte Legierungen von Fe und Ca. MOISSAN. Beim Erhitzen mit feinem Mg-Pulver, in ähnlicher Weise auch mit Al, Zn, Fe oder Cu, reagiert das CaC_2 bei Zutritt der Luft unter Verbrennung mit Flamme nach: $CaC_2 + 3Mg + 2N + 5O = CaO + Mg_3N_2 + 2CO_2$. ROSSEL (*Compt. rend.* **121**, 941; *J. B.* **1895**, 541). Beim Erhitzen mit metallischem Al, sowie mit den Oxyden des Mn, Cr, Mo, W, Ti, Si, im elektrischen Ofen bilden sich die Carbide dieser Elemente. MOISSAN (*Compt. rend.* **125**, 839; *J. B.* **1897**, 653). Beim Erhitzen mit den Oxyden des Sn, Cu, Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Mo und W entstehen Legierungen dieser Metalle mit Ca; desgl. mit PbO, jedoch nur bei Ueberschuß des CaC_2; andernfalls bildet sich unter Lichterscheinung CaO und Pb. WARREN (*Chem. N.* **75**, 2; *J. B.* **1897**, 763). PbO_2 liefert schon unterhalb Rotglut Pb. MOISSAN. Die Rk. mit CuO beginnt bei 432°, ist aber erst bei 1408° vollständig. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 29, I, 509; *C.-B.* **1899**, II, 537). Am besten eignet sich CaC_2 als Reduktionsmittel für Gemische von Chloriden mit Oxyden: $2M_2O + 2MCl + CaC_2 = 3M_2 + CaCl_2 + 2CO$, NEUMANN (*Chem. Ztg.* **24**, 1013; *C.-B.* **1901**, I, 140); bzw. $4M_2O + 2MCl + CaC_2 = 5M_2 + CaCl_2 + 2CO_2$,

v. Kügelgen (*Chem. Ztg.* **24**, 1060; *C.-B.* **1901**, I, 141); vgl. dagegen Neumann (*Chem. Ztg.* **26**, 716; *C.-B.* **1902**, II, 717; *Z. Elektrochem.* 8, (1902) 772); v. Kügelgen (*Z. Elektrochem.* 8, 781; *C.-B.* **1902**, II, 1225); Neumann (*Chem. Ztg.* **26**, (1902) 1108; *C.-B.* **1903**, I, 62). Die Diskussion schließt damit, daß v. Kügelgen nachweist, daß im geschlossenen Rohr nur bei Reduktion von CuO eine gewisse Menge CO entweicht, während bei der Rk. mit ZnO, NiO und PbO, oder wenn das CuO mit Sand verdünnt wird, ausschließlich CO_2 gebildet wird. Die B. von CO ist deshalb erst als sekundäre Rk. zu betrachten. v. Kügelgen (*Z. Elektrochem.* **9**, 411; *C.-B.* **1903**, I, 1448; auch *Chem. Ztg.* **27**, 743; *C.-B.* **1903**, II, 606). Nach Neumann (*Chem. Ztg.* **27**, 1026; *C.-B.* **1903**, II, 1216), sind jedoch die Versuche und Folgerungen v. Kügelgens unrichtig. Bei den Tempp., bei welchen die Reduktionen stattfinden, verlangen schon die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen CO_2, CO und C das Auftreten von CO. Neumann (*Z. Elektrochem.* **9**, 699; *C.-B.* **1903**, II, 810). — Gemische mit Chloriden verbrennen meist schon beim Anzünden mit einer Streichholzflamme. v. Kügelgen.

Die technische Darst. von Ni, Zn, Pb, etc. durch Reduktion der Chloride mit CaC_2 beschreibt Bullier (*D. R.-P.* 118177 (1899); *C.-B.* **1901**, I, 604). Als Flußmittel ist NaCl oder ein NaCl-KCl-Gemisch zuzusetzen, worauf man Cu, Pb, Ag und Ni leicht in größeren Mengen erhalten kann, während Sn sich großenteils verschlackt, Zn sich verflüchtigt und Co und Mn nicht als Reguli, sondern fein verteilt erhalten werden. Weniger leicht reagieren die Sulfate, denen man als Flußmittel $CaFl_2$ oder Wasserglas zusetzt. — Karbonate werden in gleicher Weise wie Oxyde reduziert. Von natürlichen Mineralien (Karbonaten, Sulfiden, Silikaten) gab, soweit untersucht, nur die Reduktion von Weißbleierz, Malachit, Buntkupfer und Galmei befriedigende Resultate. Neumann; auch Kügelgen, Geelmuyden. Im elektrischen Ofen werden verschiedene Metallsulfide reduziert, auch MgS, welches durch C allein nicht reduzierbar ist; dagegen wird Al_2S_3 nicht angegriffen. Geelmuyden (*Compt. rend.* **130**, 1026; *C.-B.* **1900**, I, 1010); Prioritätsanspruch: Bullier (*Compt. rend.* **130**, 1109; *C.-B.* **1900**, II, 285). Nach Frölich (*Chem. Ztg.* **25**, 418; *C.-B.* **1901**, I, 1392) eignet sich CaC_2 auch zur Reduktion von kupferreichen, pyritischen Erzen und von Bleizinkerzen. Aus zusammengesetzten sulfidischen Erzen kann man, je nach der Art des Erzes entweder beide Metalle als solche, oder eines als Carbid gewinnen, nach: $R_2S,M_2S + 2CaC_2 = R_2 + M_2 + 2CaS + 4C$, bzw. nach: $R_2S,M_2S + 2CaC_2 = R_2 + M_2C_2 + 2CaS + 2C$. Bullier u. Soc. carb. met. (*D. R.-P.* 120969 (1899); *C.-B.* **1901**, I, 1256). Auch manche Metallchloride können bei geeigneter Behandlung mit CaC_2 im schmelzflüssigen Zustande auch in die Carbide verwandelt werden, so z. B. Mn oder Al. Bullier u. Soc. carb. met. (*D. R.-P.* 118177 (1899); *C.-B.* **1901**, I, 604). — $CuSO_3$ und $CuCO_3$ reagieren wie CuO. Die Rk. mit Pb-Salzen vollzieht sich bei 400°; bei Anwendung von $PbCrO_4$ erhält man außer einer Pb-Ca-Legierung auch freies Cr. Die Salze des Hg und As liefern calciumfreie Metalle, diejenigen des Au, Ag, Pt, Sn, Bi, Sb, Cd, Zn, Ni und Co aber ergeben Legierungen mit Ca. Tarugi. Calciumlegierungen erhält man nur dann, wenn man einen großen Ueberschuß von CaC_2 anwendet. In diesem Falle scheidet sich jedoch C aus, was das Zusammenschmelzen des Regulus erschwert. Die von Neumann vorgeschlagene Beimischung von Oxyden vermag diesen C zu beseitigen. v. Kügelgen (*Z. Elektrochem.* **7**, 541, 557, 573; *C.-B.* **1901**, I, 1183). Untersuchung der Rkk. mit den Chloriden und Oxyden und mit Chlorid-Oxyd-Gemischen von Pb, Cu, Zn, Sn, Mn, Ag, Ni, Hg, As, Bi, Cr, Mo, W, Fe, Na, K, Mg, Al, Ce ergaben, daß außer mit Mg und Ce stets Reduktion zu Metall, selten zu Carbid stattfindet. v. Kügelgen.

Geschmolzenes CrO_3 erglüht bei der Berührung mit CaC_2, wobei sich CO_2 entwickelt; in Lsg. entwickelt sich jedoch nur C_2H_2. — $KClO_3$ und

KNO_3 oxydieren in geschmolzenem Zustande erst bei Rotglut unter B. von Karbonat. Mit $PbFl_2$ erfolgt schon bei gewöhnlicher Temp. Erglühen. MOISSAN. — Beim Erhitzen mit NH_4Cl bildet sich $CaCl_2$, sehr fein verteilter Kohlenstoff, ferner NH_3, C_2H_6, C_2H_2 und N; geringe Mengen von Pyridin- und Aminverbb. verdanken ihren Ursprung wohl dem im CaC_2 als Verunreinigung enthaltenen Stickstoff. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.* **32**, II, 496; *C.-B.* **1903**, I, 754). — CaC_2 reagiert mit überschüssigem Rhodanid nach: $CaC_2 + 5KSCN = CaS_5 + 5KCN + 2C$. SANDMANN (*Z. angew. Chem.* **15**, 543; *C.-B.* **1902**, II, 18).

		MOISSAN.	
Ca	62.5	62.7	62.1
C	37.5	37.3	37.8
CaC_2	100.0	100.0	99.0

Die häufigsten Verunreinigungen sind außer Ca und C: Fe_2Si, Siliciumcarbid und verschiedene Calciumsilicide. LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, 793; *J. B.* **1897**, 762). Als auffällige Verunreinigung enthielt CaC_2 eine Si-Cu-Fe-Legierung, wohl durch Abschmelzen der Kabel und Elektrodenklammern infolge Kurzschluß bei der Darst. AHRENS (*Z. angew. Chem.* **1900**, 439; *C.-B.* **1900**, I, 1199).

B. *Calciumkarbonat.* *Uebersicht:* a) Basisches, S. 324. — b) Normales. α) Wasserfrei. I. Vorkommen, S. 324. — II. Darstellung, S. 325. — III. Bildung und Umwandlung der verschiedenen Modifikationen, S. 326. — IV. Chemische Unterschiede zwischen Kalkspat u. Aragonit. S. 329. — V. Physikalische Eigenschaften, S. 329. — VI. Chemisches Verhalten, S. 331. — β) Wasserhaltiges, S. 333. — γ) Wäßrige Lösung, S. 334. — c) Saures, S. 334.

a) *Basisches.* α) *Wasserfrei.* — Nach FUCHS (*Pogg.* **27**, (1833) 601) verliert $CaCO_3$ bei mäßiger Rotglut etwa die Hälfte des CO_2, während CaO zwischen glühenden Kohlen etwa 1/2 Mol. CO_2 aufnimmt. Das entstandene basische Karbonat verhält sich beim Glühen sowie gegen Säuren analog dem $CaCO_3$. Mit W. entsteht nach FUCHS kein $Ca(OH)_2$, sondern die Verb. erhärtet; nach ROSE (*Pogg.* **86**, (1852) 279) ist letztere Beobachtung unrichtig. Auch nach SCHULTASCHENKO (*Dingl.* **205**, 335; *Wagners Jahresber.* **1872**, 447) besitzt ein derartiges Prod. nur bei Ggw. von Thon hydraulische Eigenschaften. RAOULT (*Compt. rend.* **92**, (1881) 189, 1110, 1457) beobachtete jedoch auffällige Erhärtungserscheinungen mit W. bei Prodd., welche durch Behandeln von CaO mit CO_2 bei 550° entstanden waren und hält diese Prodd., welche stets die Zus. $2CaO,CO_2$ besaßen, aus diesem Grunde für basisches Karbonat. Ihre thermischen Eigenschaften gleichen jedoch vollständig denjenigen eines Gemisches von CaO und $CaCO_3$. RAOULT.

β) *Wasserhaltig.* — Gebranntes CaO nimmt in den ersten Tagen an der Luft bedeutend an Gewicht zu; nach drei Monaten bleibt das Gewicht konstant während das Prod. 63.8% CaO, 24.9% CO_2 und 12.2% H_2O enthält; der Zus. $Ca(OH)_2,CaCO_3$ entsprechen 64.37% CaO, 25.29% CO_2 und 10.34% H_2O. Die Sbst. löst sich in HCl unter starker Wärmeentwicklung, sie hinterläßt nach starkem Glühen CaO, welches in W. nur langsam und ohne starke Erhitzung zu Pulver zerfällt. FUCHS. WITTSTEIN (*Pharm. Viertelj.* **5**, 60; *J. B.* **1856**, 335) fand dagegen magnesiumhaltiges CaO nach 40-monatlichem Liegen an der Luft vollständig in $CaCO_3$ verwandelt; auch nach VOGEL jun. (*N. Jahrb. Pharm.* **9**, 289; *J. B.* **1858**, 126) geht CaO an der Luft fast völlig in $CaCO_3$ über. WOLTERS (*Dingl.* **196**, 343; *Wagners Jahresber.* **1870**, 332) fand die Schnelligkeit der CO_2-Aufnahme ganz vom Wassergehalt des $Ca(OH)_2$ abhängig und unter günstigen Umständen in wenigen Tagen vollständig; vgl. hierzu b).

b) *Normales.* $CaCO_3$. α) *Wasserfrei.* I. *Vorkommen.* — Im Mineralreiche als *Kalkspat*, *Aragonit* und in gewissen Erbsensteinen als *Ktypeit*; als *Kalkstein*, *Marmor*, *Kreide*, *Kalksinter* u. a. m. Als Kalkspat in den Zellen von Phanerogamen sehr verbreitet, z. B. in den Cycadeen, in der Oberhaut der Cacteen, den Blättern der Costusarten, SCHLEIDEN (*Grundz. d. wiss. Botanik*, 3. Aufl. *Leipzig* **1**, 169); vgl. auch PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **41**, 164; *J. B.* **1854**, 652), BACON (*Rép. chim. appl.* **2**, 324; *J. B.* **1860**, 531). Der *Konchit* ist eine weitere kristallinische Modifikation des $CaCO_3$, welche sich in den Schalen der Mollusken findet. KELLY (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **30**, (1900) 187). $CaCO_3$ findet sich im Skelett der wirbellosen Tiere und neben überwiegenden Mengen von $Ca_3(PO_4)_2$ auch in den Knochen der Wirbeltiere. Findet sich häufig, besonders bei Wirbeltieren niederer Ordnung normaler oder pathologischer Weise im Organismus in Kristallen abgelagert. Die Schale des Vogeleies, die Korallen, die Schalen der Krustaceen und Mollusken sind hauptsächlich aus $CaCO_3$ gebildet. In den Molluskenschalen findet es sich bald als Kalkspat, bald als Aragonit, bald als Konchit; in den Gastropodenschalen als Aragonit. Vgl. z. B. G. ROSE (*Ber. Berl. Akad.* **1858**, 63; *J. B.* **1858**, 126). SILLIMAN jun. (*Am. J. sci.* (*Sill.*). **2**, 12, 174; *J. B.* **1851**, 865); KELLY.

II. *Darstellung.* — 1. *Aus CaO und CO_2*: Verhalten von trockenem CaO gegen CO_2 vgl. $SrCO_3$, S. 177. Trockenes CaO absorbiert selbst im Laufe von acht Tagen kein CO_2, solange die Ggw. von H_2O ausgeschlossen bleibt. SCHEELE; H. ROSE (*Pogg.* **86**, (1852) 279). KOLB (*Bull. soc. chim.* [2] **6**, (1866) 11). CO_2 wird weder bei 16° noch bei 125°, 225° oder 360° aufgenommen. SCHULATSCHENKO (*Dingl.* **205**, 335; *Wagners Jahresber.* **1872**, 447). Es wird noch unterhalb Rotglut absorbiert, jedoch in geringerer Menge, als der Zus. $CaCO_3$ entsprechen würde. ROSE. Ueber der Alkoholflamme wird auf 1 Mol. CaO nur etwa 1/2 Mol. CO_2 aufgenommen. VOGEL. Vgl. oben, a, α). Leitet man CO_2 bei 550° zu CaO, so findet heftiges Erglühen statt, wobei die Temp. auf 900° steigt: CaO, welches höher als auf 1100° erhitzt war, absorbiert CO_2 nur langsam. RAOULT (*Compt. rend.* **92**, (1881) 189, 1110). Die Absorption von CO_2 durch CO beginnt erst bei der Schmelztemperatur des Zn (413.5°). Die bei dieser Temp. aufgenommene Menge CO_2 ist nicht bestimmt und im allgemeinen abhängig von der Zeit. Das definitive Gleichgewicht liegt bei dieser Temp. ungefähr bei der Hälfte der CO_2-Menge, welche das CaO zum Uebergang in $CaCO_3$ verbrauchen würde. BIRNBAUM u. MAHN (*Ber.* **12**. (1879) 1547); vgl. auch a, α), RAOULT. Die bei Abwesenheit von W. unmeßbar kleine Geschwindigkeit der Rk. $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$ wird durch Ggw. von 1 % H_2O ganz beträchtlich gesteigert. ROHLAND (*Chem. Ztg.* **30**, 808; *C.-B.* **1906**, II, 944).

2. *Aus $Ca(OH)_2$ und CO_2.* — Verhalten von trockenem CO_2 gegen $Ca(OH)_2$ vgl. $SrCO_3$, S. 177. — $Ca(OH)_2$ und dessen wss. Lsg. absorbieren sehr schnell CO_2. Völlig trockenes $Ca(OH)_2$ und CO_2 reagieren jedoch nicht miteinander. Bei der Absorption des CO_2 aus der Luft erfolgt gleichzeitig auch Absorption von H_2O. Andererseits ist auch ein Kalkbrei, welcher aus drei T. W. und 1 T. $Ca(OH)_2$ bereitet wurde, oder der durch Zusatz von noch 6 T. Sand entstehende Mörtel zur Aufnahme von CO_2 wenig geeignet; dieselbe erfolgt nur dann reichlich, wenn die M. gleichzeitig teilweise eintrocknen kann. Auf 100 T. CaO werden von diesem Brei an CO_2 aufgenommen: in feuchtem CO_2 in drei Tagen 1.9, in elf Tagen 2.8 T. CO_2; in feuchter Luft in fünf Tagen 0.38, in gewöhnlicher Luft in zwei Tagen 6.1, in zwölf Tagen 42.5 T. CO_2; in einer Atmosphäre von CO_2 über konz. H_2SO_4 in fünf Tagen 75.5 (ber. 78.5) T. CO_2. Auch Kalkbrei oder Mörtel, welcher von den drei T. W. 1.2 T. verloren hat, nimmt im verschlossenen Raume innerhalb elf Tagen nur 2.3 T. CO_2 auf, absorbiert aber über konz. H_2SO_4 in drei Tagen 75.72 T., d. h. fast die theor. Menge CO_2. WOLTERS (*Dingl.* **196**, 343; *Wagners Jahresber.* **1870**, 332). — Feuchtes CO_2 wird von $Ca(OH)_2$ bei 360° langsamer als bei 16° aufgenommen. SCHULATSCHENKO.

3. *Durch Fällung.* — Man fällt lösliche Ca-Verbb. mit Ammoniumkarbonat und wäscht den erhaltenen Nd. aus. Vgl. auch GRÄGER (*Z. anal. Chem.* **7**, 467; *J. B.* **1868**, 197). Um das $CaCO_3$ in möglichst dichter Form zu erhalten, erwärmt man auf mindestens 70°. SMITH (*Ann.* **159**, (1871) 84). — Ueber Darst. von alkalifreiem $CaCO_3$ vgl. das Verf. von HEYER bei $BaCO_3$, S. 102. Bei Fällung aus $CaCl_2$-Lsgg. wird dieses hartnäckig zurückgehalten. BERZELIUS (*Berzel. J. B.* **23**, (1844) 106). Vgl. auch die Verb. $CaCO_3,CaCl_2,6H_2O$ und Natriumcalciumkarbonat. Dem durch Ammoniumkarbonat gefällten $CaCO_3$ haftet hartnäckig NH_3 an. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 49). Auch der durch $KHCO_3$ in verd. Lsg. erst nach mehreren Tagen ausfallende kristallinische Nd. besteht aus $CaCO_3$. ROSE (*Pogg.* **86**, (1852) 296). Die Fällung des $CaCO_3$ mittels Na_2CO_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ aus Ca-Lsgg. ist schon nach 15 Min. in der Kälte eine vollständige, wenn man das Kristallinischwerden des Nd. durch Schütteln beschleunigt. Verwendet man aber eine Lsg. des käuflichen Ammoniumkarbonats, so fällt ein Teil des $CaCO_3$ erst beim Erwärmen aus; dieser Teil war in der k. Lsg. als carbaminsaures Calcium gelöst. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 169; *J. B.* **1877**, 245). Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen von $CaCl_2$ und Na_2CO_3 findet die Ausfällung des größten Teils des $CaCO_3$ zwar bereits im ersten Moment statt, die ausgefallene Menge vermehrt sich jedoch noch, und zwar mit der Zeit immer langsamer und die Fällung

wird niemals quantitativ. Bewad (*J. russ. phys. Ges.* [1] **1885**, 89; *Ber.* **18** (Ref.) 208; *J. B.* **1885**, 461). Mit Li_2CO_3 ist die Fällung noch nicht quantitativ bei Anwendung des Doppelten der ber. Menge; sie verläuft hier noch langsamer, als mit Na_2CO_3; mit K_2CO_3 verläuft sie am schnellsten. Bewad. Ueber den verzögernden Einfluß auf die Fällung des $CaCO_3$ durch Ggw. von Kolloiden: Stocks (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 527; *C.-B.* **1902**, I, 1266). Ueber das Gleichgewicht zwischen $CaCl_2$, Na_2CO_3 und W. in Abhängigkeit von Temp. und Konzentration: Muir (*J. Chem. Soc.* **37**, 60; *J. B.* **1880**, 10). Ueber Gleichgewicht zwischen $CaCO_3$ und HCl oder HNO_3: Pawlewski (*Ber.* **13**, 394; *J. B.* **1880**, 11).

Ueber die Rk. zwischen $Ca(OH)_2$ und Alkalikarbonat vgl. Bd. II, 1, S. 286, 501. Nachzutragen wäre hier folgendes: Der Reaktionsgleichung $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2NaOH + CaCO_3$ entspricht die Gleichgewichtsbedingung $K = \frac{(OH')^2}{CO_3''}$, welche auch aus den Löslichkeiten (L) berechenbar ist zu $K = 4L^3_{Ca(OH)_2} : L^2_{CaCO_3}$. Bei $CaCO_3$ ist die Hydrolyse, bei $Ca(OH)_2$ die unvollständige Dissoziation zu berücksichtigen. Aus Messungen ergab sich bei 18° für K der Wert 16040; wird die Hydrolyse außer Betracht gelassen, so beträgt derselbe nur 1200. Versuche ergaben, daß die Ausbeute an Alkalihydroxyd, wie zu erwarten war, durch steigende Konz. des Gehaltes an Karbonat verringert wird, während die Temp. das Gleichgewicht nicht wesentlich verschiebt. Drucksteigerung bis auf drei Atmosphären ist, wie bereits Lunge und Schmid nachgewiesen haben, ohne Wirkung. Verluste an Na_2CO_3 können durch Bildung von Gay-Lussit oder von festen Lsgg. veranlaßt werden. Le Blanc u. Novotny (*Z. anorg. Chem.* **51**, 181; *C.-B.* **1907**, I, 74). Vgl. auch Wegscheider (*Ann.* **351**, (1906) 87). — Bei 106 bis 110° stellt sich das Gleichgewicht zwischen $CaCO_3$ und NaOH bereits in 150 Min. her und zwar läßt sich dasselbe, wenigstens ungefähr, als Funktion des Gesamttiters (T) darstellen. Das Verhältnis $v = (NaOH)_2 : (Na_2CO_3)$ ist gleich 569.2—7.927 T, mit welcher Formel die gef. Werte um nicht mehr als 1 % differieren. Bei 80° ist $v = 1337.4 - 26.55$ T, mit einer Genauigkeit von 0.5 %; bei dieser Temp. ist nach 18 Stunden noch kein Gleichgewicht eingetreten, wohl aber nach 32 Stunden. Bei 62° war nach 40 Stunden das Gleichgewicht noch nicht erreicht. Walter (*Monatsh.* **28**, 543; *C.-B.* **1907**, II, 775). Hierzu bemerkt Wegscheider (*Monatsh.* 28, 555; *C.-B.* 1907, II, 775), daß sich über die Existenzbedingungen des Bodenkörpers zwischen 80 und 110° in 5n-Lsgg. noch kein abschließendes Urteil bilden läßt, nur ist sicher, daß derselbe weder Kalkspat noch Aragonit enthält, sondern das Vorhandensein von Pirssonit in Frage gezogen werden muß.

Bildungswärme: $Ca(OH)_2$ (verd.) + H_2CO_3 (verd.) = $CaCO_3$ (gefällt) + 19.6 Kal. Berthelot (*Annuaire du Bur. des Longitudes* **1877**, 395; *Ref. Wied. Ann.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 133). (Ca,O_2,CO): 240.66 Kal. Thomsen (*Ber.* 12, 2031; *J. B.* **1879**, 118). (CaO,CO_2) auf trockenem Wege: 42.49 Kal.; desgl. auf nassem Wege: 18.51 Kal. Umsetzungswärme zwischen $CaCl_2$ und Na_2CO_3, jedes in 400 Mol. H_2O gelöst: —2.08 Kal. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] 21, 38; *J. B.* **1880**, 107).

III. *Bildung und Umwandlung der verschiedenen Modifikationen.* — $CaCO_3$ läßt sich in amorphem Zustande erhalten und existiert auch in kristallisierter Form; als *Kalkspat* (*Calcit*) und als *Aragonit* ist es seit langem erforscht; als *Konchit* und als *Ktypeit* scheint es Modifikationen zu bilden, welche sich von Calcit und Aragonit unterscheiden.

Der durch Alkalikarbonate aus Ca-Lsgg. in der Kälte ausgefällte Nd. ist anfangs sehr voluminös und flockig; filtriert und trocknet man ihn schnell, so behält er diese Beschaffenheit. Er zeigt dann u. Mk. kleine, undurchsichtige Körner und Ringe, ähnlich denen der Kreide. G. Rose (*Pogg.* **42**, (1837) 354). Nach Knöfler (*Wied. Ann.* **38**, 136; *J. B.* **1889**, 151)

fällt der Nd. oberhalb 17° sofort kristallinisch aus, unterhalb dieser Temp. jedoch in voluminösem, wahrscheinlich hydratischem Zustande und wandelt sich dann bald um. Auch das durch Einleiten von CO_2 in wss. $Ca(OH)_2$ ausgefällte $CaCO_3$ ist amorph, etwas löslich in W. und alkal. reagierend; diese Eigenschaften verliert es beim Kristallinischwerden. Enthält die Lsg. einen großen Ueberschuß an $Ca(OH)_2$, so bleibt das $CaCO_3$ länger amorph. PETTENKOFER (*Ann. Suppl.* 2, 23; *J. B.* 1862, 562). Die B. von l. amorphem $CaCO_3$ bewirkt, daß CO_2-haltige Luft oder W. das Kalkwasser erst nach einiger Zeit, nicht aber sofort trüben, sowie daß beim Versetzen einer $CaCl_2$-Lsg. mit einer zur völligen Zers. unzureichenden Menge Alkalikarbonat nach dem Abfiltrieren des Nd. eine alkal. reagierende Lsg. erhalten wird, die beim Kochen neutral wird und dabei oder nach einigem Stehen einen Nd. von $CaCO_3$ ergibt. PETTENKOFER (*J. prakt. Chem.* 82, 32; *J. B.* 1860, 615). Fällt man eine wss. Lsg. von $Ca(OH)_2$ mit einer unzureichenden Menge CO_2, so gibt das Filtrat, bei Luftabschluß erhitzt, noch einen Nd. von $CaCO_3$, welches wohl gleichfalls in Form von amorphem $CaCO_3$ gelöst war. VOGEL (*Schw.* 33, (1821) 207).

Das gefällte, amorphe $CaCO_3$ verwandelt sich in der Fällungsflüssigkeit unterhalb 30° in Kalkspatkristalle, oberhalb 30° in Aragonit, gleichgültig ob man mit einem dieser Mineralien impft oder nicht. WATSON (*Chem. N.* 68, 109; *J. B.* 1891, 380). Der durch Einleiten von wenig CO_2 in eine k. Lsg. von $Ca(OH)_2$ entstehende Nd. verwandelt sich bald in Kalkspatrhomboeder; in der Hitze verwandelt er sich in Aragonitkristalle. G. ROSE. — In der Kälte gesättigtes wss. $Ca(OH)_2$ scheidet, wenn es bei Zimmertemperatur im offenen Gefäße steht, eine Haut ab, welche aus $Ca(OH)_2$ besteht; hebt man diese jedoch ab, so zieht sie bald CO_2 an und verwandelt sich in Kugeln, darauf in Kalkspatrhomboeder. Neben diesen Kristallen von Kalkspat zeigen sich in der in einigen Stunden entstehenden Decke auch stänglige Kristalle von wasserhaltigem $CaCO_3$, welche, wenn die Lsg. nach diesen Ausscheidungen kalkärmer wird, eine Zeitlang allein erscheinen, bis bei noch größerer Verdünnung (oder bei Zusatz von drei T. H_2O zu einem T. wss. $Ca(OH)_2$) wieder nur Kalkspat kristallisiert. Verdunstet man wss. $Ca(OH)_2$ bei Siedehitze, so bildet sich gleichfalls anfangs eine Haut von $Ca(OH)_2$, welche bald in Aragonitkristalle übergeht; dampft man verd. $Ca(OH)_2$-Lsg. in der Wärme ein, so erscheinen nur Aragonitkristalle, bzw. bei etwas niedrigerer Temp. Gemenge von Aragonit- und Kalkspatkristallen. G. ROSE (*Pogg.* 112, 43; *J. B.* 1860, 121).

Das sich aus einer Lsg. von $CaCO_3$ in wss. CO_2 ausscheidende $CaCO_3$ kristallisiert gleichfalls bei 30° und darunter in Form von Kalkspat, bei 90° und darüber in Aragonitform, bei dazwischenliegenden Tempp. scheiden sich Gemische beider Formen aus. Ist jedoch die Lsg. konz. und erwärmt man sie unter Luftabschluß, so scheiden sich auch hier Kalkspatrhomboeder aus, welche beim Erkalten nicht wieder verschwinden. Andererseits scheidet eine hinreichend verd. Lsg. auch bei gewöhnlicher Temp. Aragonitkristalle aus. Der beim Verdunsten einzelner Tropfen in der Kälte bleibende Rückstand und der Bodensatz, welchen größere Mengen der Lsg. beim Stehen bilden, enthält $CaCO_3$ auch in kreideähnlicher Form. G. ROSE (*Pogg.* 42, (1837) 353; 111, 156; 112, 43; *J. B.* 1860, 120).

Fällt man bei 55° eine 6.5 %-ige Ammoniumkarbonatlsg. mit einer 22 %-igen Lsg. von $CaCl_2,6H_2O$ und erhöht dann die Temp. auf 71°, so erhält man ausschließlich Kalkspatkristalle. Beim Vermischen der Lsgg. von 5.3 bzw. 11 % bei 20° erhält man Aragonitkristalle, die sich in solche von Kalkspat verwandeln. Beim Eingießen einer 15 %-igen Lsg. von Ammoniumkarbonat in eine h., 22 %-ige Lsg. von $CaCl_2,6H_2O$ erhält man eine gallertartige M., die mit der Zeit dünnflüssig wird und Aragonitkristalle enthält. Gießt man unter den sonst gleichen Verhältnissen die $CaCl_2$-Lsg. in diejenige des Ammoniumkarbonats, so erhält man Kalkspatkristalle. Verfährt man wie beim erstangeführten Versuch, verwendet jedoch ein $CaSO_4$-haltiges $CaCl_2$, so erhält man in der Kälte Aragonit, der seine Form auch nach Tagen nur verändert, wenn man CO_2 einleitet. ADLER (*Z. angew. Chem.* 1897, 431; *J. B.* 1897, 768).

wird niemals quantitativ. Bewad (*J. russ. phys. Ges.* [1] 1885, 89; *Ber.* 18 (Ref.) 208; *J. B.* 1885, 461). Mit Li_2CO_3 ist die Fällung noch nicht quantitativ bei Anwendung des Doppelten der ber. Menge; sie verläuft hier noch langsamer, als mit Na_2CO_3; mit K_2CO_3 verläuft sie am schnellsten. Bewad. Ueber den verzögernden Einfluß auf die Fällung des $CaCO_3$ durch Ggw. von Kolloiden: Stocks (*J. Soc. Chem. Ind.* 21, 527; *C.-B.* 1902, I, 1266). Ueber das Gleichgewicht zwischen $CaCl_2$, Na_2CO_3 und W. in Abhängigkeit von Temp. und Konzentration: Muir (*J. Chem. Soc.* 37, 60; *J. B.* 1880, 10). Ueber Gleichgewicht zwischen $CaCO_3$ und HCl oder HNO_3: Pawlewski (*Ber.* 13, 394; *J. B.* 1880, 11).

Ueber die Rk. zwischen $Ca(OH)_2$ und Alkalikarbonat vgl. Bd. II, 1, S. 286, 501. Nachzutragen wäre hier folgendes: Der Reaktionsgleichung $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2NaOH + CaCO_3$ entspricht die Gleichgewichtsbedingung $K = \frac{(OH')^2}{CO_3''}$, welche auch aus den Löslichkeiten (L) berechenbar ist zu $K = 4L^3_{Ca(OH)_2} : L^2_{CaCO_3}$. Bei $CaCO_3$ ist die Hydrolyse, bei $Ca(OH)_2$ die unvollständige Dissoziation zu berücksichtigen. Aus Messungen ergab sich bei 18° für K der Wert 16040; wird die Hydrolyse außer Betracht gelassen, so beträgt derselbe nur 1200. Versuche ergaben, daß die Ausbeute an Alkalihydroxyd, wie zu erwarten war, durch steigende Konz. des Gehaltes an Karbonat verringert wird, während die Temp. das Gleichgewicht nicht wesentlich verschiebt. Drucksteigerung bis auf drei Atmosphären ist, wie bereits Lunge und Schmid nachgewiesen haben, ohne Wirkung. Verluste an Na_2CO_3 können durch Bildung von Gay-Lussit oder von festen Lsgg. veranlaßt werden. Le Blanc u. Novotny (*Z. anorg. Chem.* 51, 181; *C.-B.* 1907, I, 74). Vgl. auch Wegscheider (*Ann.* 351, (1906) 87). — Bei 106 bis 110° stellt sich das Gleichgewicht zwischen $CaCO_3$ und NaOH bereits in 150 Min. her und zwar läßt sich dasselbe, wenigstens ungefähr, als Funktion des Gesamttiters (T) darstellen. Das Verhältnis $v = (NaOH)_2 : (Na_2CO_3)$ ist gleich 569.2—7.927 T, mit welcher Formel die gef. Werte um nicht mehr als 1 % differieren. Bei 80° ist $v = 1337.4 - 26.55$ T, mit einer Genauigkeit von 0.5 %; bei dieser Temp. ist nach 18 Stunden noch kein Gleichgewicht eingetreten, wohl aber nach 32 Stunden. Bei 62° war nach 40 Stunden das Gleichgewicht noch nicht erreicht. Walter (*Monatsh.* 28, 543; *C.-B.* 1907, II, 775). Hierzu bemerkt Wegscheider (*Monatsh.* 28, 555; *C.-B.* 1907, II, 775), daß sich über die Existenzbedingungen des Bodenkörpers zwischen 80 und 110° in 5n-Lsgg. noch kein abschließendes Urteil bilden läßt, nur ist sicher, daß derselbe weder Kalkspat noch Aragonit enthält, sondern das Vorhandensein von Pirssonit in Frage gezogen werden muß.

Bildungswärme: $Ca(OH)_2$ (verd.) + H_2CO_3 (verd.) = $CaCO_3$ (gefällt) + 19.6 Kal. Berthelot (*Annuaire du Bur. des Longitudes* 1877, 395; *Ref. Wied. Ann.* 1, (1877) 666; *J. B.* 1877, 133). (Ca,O_2,CO): 240.66 Kal. Thomsen (*Ber.* 12, 2031; *J. B.* 1879, 118). (CaO,CO_2) auf trockenem Wege: 42.49 Kal.; desgl. auf nassem Wege: 18.51 Kal. Umsetzungswärme zwischen $CaCl_2$ und Na_2CO_3, jedes in 400 Mol. H_2O gelöst: —2.08 Kal. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] 21, 38; *J. B.* 1880, 107).

III. *Bildung und Umwandlung der verschiedenen Modifikationen.* — $CaCO_3$ läßt sich in amorphem Zustande erhalten und existiert auch in kristallisierter Form; als *Kalkspat* (*Calcit*) und als *Aragonit* ist es seit langem erforscht; als *Konchit* und als *Ktypeit* scheint es Modifikationen zu bilden, welche sich von Calcit und Aragonit unterscheiden.

Der durch Alkalikarbonate aus Ca-Lsgg. in der Kälte ausgefällte Nd. ist anfangs sehr voluminös und flockig; filtriert und trocknet man ihn schnell, so behält er diese Beschaffenheit. Er zeigt dann u. Mk. kleine, undurchsichtige Körner und Ringe, ähnlich denen der Kreide. G. Rose (*Pogg.* 42, (1837) 354). Nach Knöfler (*Wied. Ann.* 38, 136; *J. B.* 1889, 151)

fällt der Nd. oberhalb 17° sofort kristallinisch aus, unterhalb dieser Temp. jedoch in voluminösem, wahrscheinlich hydratischem Zustande und wandelt sich dann bald um. Auch das durch Einleiten von CO_2 in wss. $Ca(OH)_2$ ausgefällte $CaCO_3$ ist amorph, etwas löslich in W. und alkal. reagierend; diese Eigenschaften verliert es beim Kristallinischwerden. Enthält die Lsg. einen großen Ueberschuß an $Ca(OH)_2$, so bleibt das $CaCO_3$ länger amorph. PETTENKOFER (*Ann. Suppl.* 2, 23; *J. B.* 1862, 562). Die B. von l. amorphem $CaCO_3$ bewirkt, daß CO_2-haltige Luft oder W. das Kalkwasser erst nach einiger Zeit, nicht aber sofort trüben, sowie daß beim Versetzen einer $CaCl_2$-Lsg. mit einer zur völligen Zers. unzureichenden Menge Alkalikarbonat nach dem Abfiltrieren des Nd. eine alkal. reagierende Lsg. erhalten wird, die beim Kochen neutral wird und dabei oder nach einigem Stehen einen Nd. von $CaCO_3$ ergibt. PETTENKOFER (*J. prakt. Chem.* 82, 32; *J. B.* 1860, 615). Fällt man eine wss. Lsg. von $Ca(OH)_2$ mit einer unzureichenden Menge CO_2, so gibt das Filtrat, bei Luftabschluß erhitzt, noch einen Nd. von $CaCO_3$, welches wohl gleichfalls in Form von amorphem $CaCO_3$ gelöst war. VOGEL (*Schw.* 33, (1821) 207).

Das gefällte, amorphe $CaCO_3$ verwandelt sich in der Fällungsflüssigkeit unterhalb 30° in Kalkspatkristalle, oberhalb 30° in Aragonit, gleichgültig ob man mit einem dieser Mineralien impft oder nicht. WATSON (*Chem. N.* 68, 109; *J. B.* 1891, 380). Der durch Einleiten von wenig CO_2 in eine k. Lsg. von $Ca(OH)_2$ entstehende Nd. verwandelt sich bald in Kalkspatrhomboeder; in der Hitze verwandelt er sich in Aragonitkristalle. G. ROSE. — In der Kälte gesättigtes wss. $Ca(OH)_2$ scheidet, wenn es bei Zimmertemperatur im offenen Gefäße steht, eine Haut ab, welche aus $Ca(OH)_2$ besteht; hebt man diese jedoch ab, so zieht sie bald CO_2 an und verwandelt sich in Kugeln, darauf in Kalkspatrhomboeder. Neben diesen Kristallen von Kalkspat zeigen sich in der in einigen Stunden entstehenden Decke auch stänglige Kristalle von wasserhaltigem $CaCO_3$, welche, wenn die Lsg. nach diesen Ausscheidungen kalkärmer wird, eine Zeitlang allein erscheinen, bis bei noch größerer Verdünnung (oder bei Zusatz von drei T. H_2O zu einem T. wss. $Ca(OH)_2$) wieder nur Kalkspat kristallisiert. Verdunstet man wss. $Ca(OH)_2$ bei Siedehitze, so bildet sich gleichfalls anfangs eine Haut von $Ca(OH)_2$, welche bald in Aragonitkristalle übergeht; dampft man verd. $Ca(OH)_2$-Lsg. in der Wärme ein, so erscheinen nur Aragonitkristalle, bzw. bei etwas niedrigerer Temp. Gemenge von Aragonit- und Kalkspatkristallen. G. ROSE (*Pogg.* 112, 43; *J. B.* 1860, 121).

Das sich aus einer Lsg. von $CaCO_3$ in wss. CO_2 ausscheidende $CaCO_3$ kristallisiert gleichfalls bei 30° und darunter in Form von Kalkspat, bei 90° und darüber in Aragonitform, bei dazwischenliegenden Tempp. scheiden sich Gemische beider Formen aus. Ist jedoch die Lsg. konz. und erwärmt man sie unter Luftabschluß, so scheiden sich auch hier Kalkspatrhomboeder aus, welche beim Erkalten nicht wieder verschwinden. Andererseits scheidet eine hinreichend verd. Lsg. auch bei gewöhnlicher Temp. Aragonitkristalle aus. Der beim Verdunsten einzelner Tropfen in der Kälte bleibende Rückstand und der Bodensatz, welchen größere Mengen der Lsg. beim Stehen bilden, enthält $CaCO_3$ auch in kreideähnlicher Form. G. ROSE (*Pogg.* **42**, (1837) 353; **111**, 156; **112**, 43; *J. B.* 1860, 120).

Fällt man bei 55° eine 6.5 %-ige Ammoniumkarbonatlsg. mit einer 22 %-igen Lsg. von $CaCl_2,6H_2O$ und erhöht dann die Temp. auf 71°, so erhält man ausschließlich Kalkspatkristalle. Beim Vermischen der Lsgg. von 5.3 bzw. 11 % bei 20° erhält man Aragonitkristalle, die sich in solche von Kalkspat verwandeln. Beim Eingießen einer 15 %-igen Lsg. von Ammoniumkarbonat in eine h., 22 %-ige Lsg. von $CaCl_2,6H_2O$ erhält man eine gallertartige M., die mit der Zeit dünnflüssig wird und Aragonitkristalle enthält. Gießt man unter den sonst gleichen Verhältnissen die $CaCl_2$-Lsg. in diejenige des Ammoniumkarbonats, so erhält man Kalkspatkristalle. Verfährt man wie beim erstangeführten Versuch, verwendet jedoch ein $CaSO_4$-haltiges $CaCl_2$, so erhält man in der Kälte Aragonit, der seine Form auch nach Tagen nur verändert, wenn man CO_2 einleitet. ADLER (*Z. angew. Chem.* 1897, 431; *J. B.* 1897, 768).

Läßt man Lsgg. von $CaCl_2$ und Na_2CO_3 langsam zueinander diffundieren, so zeigt das ausgeschiedene $CaCO_3$ Aragonitform, wenn die Lsgg. verd. sind, dagegen Kalkspatform, wenn sie konz. sind. G. ROSE (*Pogg.* **112**, 43; *J. B.* **1860**, 121). Mischt man beide Lsgg. bei Siedehitze, so erhält man Aragonit, und zwar ganz rein, wenn man eine h. Lsg. von $CaCl_2$ in eine gleichfalls h. Lsg. von Ammoniumkarbonat eintropft. G. ROSE (*Pogg.* **42**, (1837) 358). Mischt man jedoch $CaCl_2$ und $NaHCO_3$ und kocht die entstehende milchige Fl., so erhält man Kalkspat. Hier tritt also trotz der höheren Temp. bei Ggw. von CO_2 der Kalkspat auf. Auch eine w. ammoniakalische Lsg. von $CaCl_2$ scheidet an CO_2-haltiger Luft Kalkspat aus. G. ROSE (*Pogg.* **111**, 156; *J. B.* **1860**, 120). Der durch Fällung in der Hitze erhaltene Aragonit verwandelt sich beim Stehen in der Fällungsflüssigkeit schneller in Kalkspat als beim Stehen in reinem Wasser. Einmal getrocknet zeigt er sich unter W. und unter Ammoniumkarbonat haltbar. G. ROSE (*Pogg.* **42**, (1837) 359). — Ueber das Ausfallen als Kalkspat oder Aragonit und über die Erscheinungsformen dieser beiden Modifikationen bei der Fällung von $CaCl_2$-Lsgg. mit Na_2CO_3, $NaHCO_3$ oder Ammoniumkarbonat: MEIGEN (*N. Jahrb. Miner.* **1903**, II, 19; *C.-B.* **1903**, II, 1411).

In einem schmelzenden Gemisch von K_2CO_3 und Na_2CO_3 lösen sich geringe Mengen von Kalkspat, Aragonit, Kreide oder $CaCl_2$. Laugt man die erkaltete Schmelze mit k. W. aus, so erhält man einen Bodensatz, der anfangs u. Mk. kugelige Formen zeigt, sich aber innerhalb 24 Stunden in Kalkspatrhomboeder verwandelt. Dagegen erhält man durch Auskochen mit W. Aragonitprismen, welche sich beim Stehen unter der Lsg. oder unter W. in Rhomboeder verwandeln. G. ROSE (*Pogg.* **111**, 156; *J. B.* **1860**, 120).

Verdunstet man Lsgg. von $CaCO_3$ in quellsaurem Ammonium in offener Schale, so erhält man Kalkspatkristalle, während es aus CO_2-haltigen Lsgg. als Aragonit ausfällt. SENFT (*Ber.* 9, 1799; *J. B.* **1876**, 232). Beim Erhitzen von gefälltem $CaCO_3$ im Rohr mit NH_4NO_3, Harnstoff und W., entstehen Kristalle von Kalkspat und Aragonit; nur die ersteren entstehen, wenn der Zusatz von Harnstoff unterbleibt. BOURGEOIS (*Compt. rend.* **103**, 1088; *J. B.* **1886**, 2248).

Das Auftreten von $CaCO_3$ in der Aragonitform bei seiner Ausscheidung aus der Lsg. in CO_2 bewirken auch geringe Mengen von $PbCO_3$, $CaSO_4$ oder $SrCO_3$. Löst man $CaCO_3$ und $SrCO_3$ gleichzeitig in CO_2-haltigem W., so kristallisiert, auch aus der verd. Lsg., beim Stehen an der Luft nur strontiumhaltiger Aragonit. Vermischt man die bereits fertigen Lsgg. von $SrCO_3$ und $CaCO_3$ in wss. CO_2, so erscheinen daneben auch Kalkspatkristalle, und zwar um so mehr, je kleiner der Zusatz an $SrCO_3$ war. Aus $CaSO_4$-haltiger Lsg. erhält man Kalkspat und Aragonit, ebenso aus $PbSO_4$-haltiger; sind nun sehr geringe Mengen von $PbSO_4$ vorhanden, so erscheinen flächenreichere Kalkspatkristalle. — Lsgg. von $CaCO_3$ in wss. CO_2 oder Lsgg. von $CaCl_2$, welche mit Ammoniumkarbonat versetzt sind, setzen bei Ggw. von Alkalisilikaten Kalkspatkristalle ab, die sich durch Klarheit, Schärfe und Flächenreichtum auszeichnen. CREDNER (*J. prakt. Chem.* [2] 2, 292; *J. B.* **1870**, 310). Durch sehr langsames Verdunsten einer Lsg. von $CaH_2(CO_3)_2$ in mit CO_2 gesättigtem W. kann man Aragonitkristalle von der Länge mehrerer mm erhalten. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* **27**, 220; *C.-B.* **1905**, I, 762). — Bei zwanzigjähriger Berührung von Gips mit K_2CO_3 in einem geschlossenen Gefäß hatten sich Kalkspatrhomboeder, mit $KHCO_3$ hatten sich Aragonitkristalle gebildet. BECQUEREL (*Compt. rend.* **75**, (1872) 52). Ein anderes Mal erhielt BECQUEREL (*Compt. rend.* **34**, 32, 573; *J. B.* **1852**, 7, 9), aus Gips und einer Lsg. von $NaHCO_3$ Rhomboeder, wenn die Lsg. 2° Bé zeigte, dagegen Aragonitkristalle, wenn sie 5° bis 6° Bé besaß. — Ueber die Darst. von $CaCO_3$ in Kristallen durch langsames Zusammenbringen zweier Lsgg. vgl. noch alte Angaben bei ZOËGA, DREVERMANN (*Ann.* 87, (1853) 120), sowie VOHL (*Ann.* 88, (1853) 114). — Ueber den Einfluß an Lösungsgenossen auf die Kristallisation des $CaCO_3$: VATER (*Z. Kryst.* 21, 433; **22**, 209; **24**, 366, 378; **27**, 477; **30**, 295, 485; **31**, 538; *J. B.* **1893**, 116, 117; **1895**, 160, 161; **1896**, 63; *C.-B.* **1898**, II, 898; **1899**, I, 217; II, 785).

Auf Grund physikalisch-chemischer Untersuchungen kam FOOTE (*Z. physik. Chem.* **33**, 740; *J. B.* **1900**, 391) zu dem Ergebnis, daß Calcit bei gewöhnlicher Temp. beständiger ist als Aragonit und bei Atmosphärendruck unterhalb seines Schmp. niemals zur unbeständigeren Form werden kann; daher wird auch bei der Umwandlung von Aragonit in Calcit Wärme frei. Paramorphosen von Calcit nach Aragonit sind theoretisch möglich, während der umgekehrte Fall unmöglich ist. — Die Löslichkeitskurven der beiden Modifikationen nähern sich mit steigender Temp. FOOTE. — Kreide, welche

17 Jahre lang unter einem Drucke von 6000 bis 7000 Atmosphären gelegen hatte, war oberflächlich erhärtet und deutlich kristallisiert. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **30**, 320; *J. B.* **1895**, 166). — Klare Aragonitkristalle werden bei 470° trübe unter B. von Calcit in Pseudomorphosen nach Aragonit, ohne merklichen Verlust an CO_2. Die Temp. der Umwandlung ist von der Geschwindigkeit der Erhitzung abhängig; die D. fällt bei der Umwandlung von 2.943 auf 2.720. BOEKE (*Z. anorg. Chem.* **50**, 244; *C.-B.* **1906**, II, 1162). Weitere Veränderungen beim Schmelzen vgl. unter V., *Physikal. Eigenschaften.*

IV. *Chemische Unterschiede zwischen Kalkspat und Aragonit.* — Zur Unterscheidung von Aragonit und Kalkspat kocht man die feinverteilte Substanz einige Minuten lang mit einer verd. Lsg. von $Co(NO_3)_2$; bei Ggw. von Aragonit entsteht ein lilaroter Nd. von basischem Kobaltkarbonat, während Kalkspat ganz weiß bleibt oder sich höchstens schwach gelblich färbt. MEIGEN (*C.-B. f. Miner.* **1901**, 577; *C.-B.* **1901**, II, 1128). Vgl. hierzu WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **25**, 69; *C.-B.* **1902**, II, 629). — Ausführliche Angaben über das Verhalten von Aragonit und Kalkspat zu Lsgg. verschiedener Schwermetalle, welche deutlich eine verschiedene Einwirkung auf die beiden Modifikationen zeigen: MEIGEN (*N. Jahrb. Miner.* **1903**, II, 19; *C.-B.* **1903**, II, 1412).

Kalkspatpulver erteilt phenolphtaleinhaltigem W. beim Schütteln eine dunkelrote Färbung; diese Eigenschaft kommt dem Dolomitpulver nicht zu. CORNU (*C.-B. f. Miner.* **1906**, 550; *C.-B.* **1906**, II, 1213).

V. *Physikalische Eigenschaften.* — Der *Kalkspat* (*Calcit*) kristallisiert in sehr zahlreichen Formen trigonal skalenoëdrisch. $\alpha = 101°55'$. (a : c = 1 : 0.8543). Das Spaltungsrhomboëder hat einen Winkel von 74°55'. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 206). — D. 2.70 bis 2.72. D. des isländischen Doppelspates im Vakuum 2.717, LE ROYER u. DUMAS, 2.72, KOPP, 2.721, MOHS; des spitzesten Kalkspatrhomboeders 2.6987, des mittleren 2.700, des stumpfesten, 2.7064, KARSTEN.

Der *Aragonit* ist rhombisch bipyramidal, isomorph, Witherit, Strontianit und Cerussit. a : b : c = 0.6228 : 1 : 0.7204. Gewöhnliche Formen an natürlichen Kristallen {116}, {010}, {001}, {011}, {021}. Der pseudohexagonale Charakter wird oft durch Zwillingsbildung verstärkt. (110) : (1$\bar{1}$0) = *63°48'; (010) : (011) = 54°13½. Deutlich spaltbar nach {010}, unvollkommen nach {110} u. {011}. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 206). — Härter als Kalkspat. D. 2.93 bis 2.95. 2.927, BIOT; 2.931, MOHS; HAIDINGER; 2.932, SCHRÖDER; 2.938, BREITHAUPT; 2.947, BEUDANT; 2.945 bis 2.95, G. ROSE. — Trübt sich bei geringem Erwärmen ohne Gewichtsverlust, dehnt sich blumenkohlartig aus und zerfällt zu Pulver infolge von Umlagerung zu Kalkspat. BERZELIUS. MITSCHERLICH (*Pogg.* **21**, (1831) 157). G. ROSE (*Pogg.* **42**, (1837) 360).

Der *Ktypeit* besitzt nur schwaches Lichtbrechungsvermögen und geht bei vorsichtigem Erhitzen ohne Aenderung der äußeren Form in Kalkspat über. LACROIX (*Compt. rend.* **126**, 602; *C.-B.* **1898**, I, 1035). — Der *Konchit* ist härter als Kalkspat. D. 2.86. Bedeutend weniger doppelbrechend als Kalkspat. KELLY.

Die *Kreide* besitzt D. 2.949. G. ROSE. Geschmacklos. Reagiert alkalisch.

Das $CaCO_3$ leuchtet im Kathodenlicht sehr stark. JACKSON (*J. Chem. Soc.* **65**, 734; *J. B.* **1894**, 186). Ueber Phosphoreszenz von kupfer- oder eisenhaltigem $CaCO_3$: LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **106**, 1386, 1708; *J. B.* **1888**, 446). Kalkspat phosphoresziert in CROOKES'schen Röhren lebhaft strohgelb, länger als eine Minute nach Unterbrechung des Stromes nachleuchtend. Das Spektrum zeigt keine Banden (vgl. metallisches Ca S. 193) CROOKES.

Schmelzung. — Natürliches und künstliches $CaCO_3$ läßt sich bei gutem Verschluß in einem Tiegel durch schnelles Erhitzen unter einem oft nur 1 % betragenden Verlust von CO_2 zu einer marmorähnlichen, aus Kalkspatkristallen bestehenden M. zusammenschmelzen. HALL; BUCHHOLZ (*N. Gehl.*

1, 271). Rose (*J. prakt. Chem.* **88**, 256; *J. B.* **1862**, 130; negative Resultate vgl. *Pogg.* **111**, 156; *J. B.* **1860**, 120) erhielt durch Glühen von Aragonit, desgl. von Kalkstein oder Kreide im verschlossenen Porzellantiegel Marmor, welcher besonders bei Anwendung von Aragonit dem karrarischen Marmor ähnelte. — Unter einem Drucke von 30 Atmosphären CO_2 tritt bei 1400° noch keine Schmelzung, sondern nur eine geringe Dissoziation ein; das $CaCO_3$ wird hierbei kristallinisch. Boeke (*Z. anorg. Chem.* **50**, 244; *C.-B.* **1906**, II, 1162). Becker (*Tschermacks Min. petr. Mitt.* [2] **7**, 122; *J. B.* **1885**, 463), versuchte vergeblich, Kreide, Aragonit, Calcit oder gefälltes $CaCO_3$ im geschlossenen Rohr zu schmelzen. Hierbei bildete sich aus den Karbonaten in Pulverform Marmor, aus dem künstlich gefällten und dem Aragonit entstanden größere Kalkspatkristalle. — Nach einer Berechnung von Le Chatelier (*Compt. rend.* **115**, 817; *J. B.* **1892**, 694) kann $CaCO_3$ bei 1050° unter einem Druck von 8.7 Atmosphären unzersetzt geschmolzen werden. Erhitzt man fein verteiltes $CaCO_3$ unter einem Druck von 1000 kg in einer Stahlbombe mittels einer eingesenkten Platinspirale, welche auf elektrischem Wege zum Glühen gebracht wird, so erfolgt in der Tat Schmelzung bei einer Temp., welche unterhalb des Schmp. des Au liegt. Das entstehende Prod. gleicht gewissen natürlichen Marmorarten und ist jedenfalls nicht durch Sinterung, sondern durch wahres Schmelzen entstanden. Das hiermit freiwerdende CO_2 wirkt übrigens unter B. von CO auf das Eisen des Apparates ein, wodurch das Dissoziationsgleichgewicht gestört wird. Le Chatelier. Joannis (*Compt. rend.* **115**, 934; *J. B.* **1892**, 695), ist der Meinung, daß der Schmp. des $CaCO_3$ bei den Versuchen von Hall und von Le Chatelier durch mechanischen Druck erniedrigt sei. Uebt man einen solchen nicht aus, so schmilzt das $CaCO_3$, wenn sein eigener Zersetzungsdruck auf mehr als 22 Atmosphären angestiegen ist. Die geschmolzene M. erstarrt dann zu einer Substanz von zucker- oder kampherähnlichem Aussehen, die poliert und zu dünnen Blättchen geschliffen werden kann. Nach späteren Versuchen von Le Chatelier (*Compt. rend.* **115**, 1009; *J. B.* **1892**, 697) scheint die mechanische Druckerhöhung entgegen der Ansicht von Joannis keine wesentliche Schmelzerleichterung zu bilden. Schon bei 1020° war das $CaCO_3$ teigig geworden. Eigentümlich ist, daß die Schmelzung desselben bedeutend erleichtert wird, wenn die Erhitzung sehr schnell vorgenommen wird; vielleicht bewirkt langsame Erwärmung Umlagerung in eine andere, höher schmelzende Modifikation. Le Chatelier. Hiergegen Joannis (*Compt. rend.* **115**, 1296; *J. B.* **1892**, 698).

Dissoziation. — Die Dissoziationsspannung des CO_2 bei verschiedenen Tempp. ist für die verschiedenen Modifikationen die gleiche. Die Temp. steigt bei starkem Erhitzen nicht über 925°, da sich dann die zugefügte Wärme und die durch die Dissoziation verbrauchte im Gleichgewicht halten. Le Chatelier (*Compt. rend.* **102**, 1243; *Ber.* **19**, (1886) 429 (Ref.)).

Tension des CO_2 bei verschiedenen Tempp. nach Le Chatelier:

Temp.:	547	610	625	740	745	810	812	865°
Tension:	27	46	56	255	289	678	763	1333 mm

Tension des CO_2 bei verschiedenen Tempp. nach Zavrieff (*Compt. rend.* **145**, 428; *C.-B.* **1907**, II, 1219):

Temp.:	725°	815°	840°	870°	892°	910°	926°
Tension:	67	230	342	500	626	755	1022 mm

62.20 T. $CaCO_3$ hinterließen nach je zehn Minuten langem Erhitzen auf:

Temp.:	200	420	550	800	815	830	845	855	870
Tension:	62.20	62.20	62.20	62.20	62.20	58.65	42.00	35.60	35.40

Temp.:	895	910	980	1070
Tension:	35.00	34.95	34.90	34.90

Hieraus ergibt sich die Dissoziationstemperatur zu 825°. Brill (*Z. anorg. Chem.* 45, (1905) 277). Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 300; *J. B.* **1887**, 205) hatte dieselbe zu 890° angegeben. Die Entwicklung des CO_2 beim Glühen von $CaCO_3$ war schon früher studiert worden von Erdmann u. Marchand (*J. prakt. Chem.* **31**, (1844) 257; **50**,

(1850) 237); ROSE (*Pogg.* **86**, (1852) 105); DEBRAY (*Compt. rend.* **64**, 603; *J. B.* **1867**, 85); PFAUNDLER (*Pogg.* **131**, (1867) 55); WEINHOLD (*Progr. der Gewerbesch. zu Chemnitz, Ostern* **1873**); zu erwähnen sind hier noch Arbeiten von GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **63**, (1836) 219; *Ann.* **22**, (1837) 52), sowie von PETZHOLDT (*J. prakt. Chem.* **17**, (1839) 464) und LAMY (*Compt. rend.* **69**, 347; *J. B.* **1869**, 134). Auszug aus diesen Arbeiten vgl. 6. Aufl. dieses Handb., Bd. II, S. 354f. Die in ihnen erhaltenen Resultate sind teils offensichtlich unrichtig, teils sind sie nach den heutigen Anschauungen vom chemischen Gleichgewicht selbstverständlich.

Alkalität. — Isländischer Kalkspat, Kreide, Aragonit bräunen als sehr feines Pulver feuchtes Curcumapapier kaum oder sehr schwach. KENNGOTT (*J. prakt. Chem.* **101**, (1867) 5). Nach LAUGIER (*J. Chim. méd.* **6**, (1830) 225), PLEISCHL (*Z. Physik.* **5**, 54), G. ROSE (*Pogg.* **42**, (1837) 363) bläuen Marmor, Kreide, Aragonit und gefälltes $CaCO_3$ rotes Lackmuspapier, färben Veilchenextrakt grün; mit Marmor oder Kreide gekochtes W. färbt nach PLEISCHL und nach LAUGIER Lackmus blau. Nach FRESENIUS reagiert die wss. Lsg. von $CaCO_3$ kaum merklich alkal.; nach MOHR (*Arch. Pharm.* [2] **148**, (1871) 184) färbt sie gelbe Cochenilletinktur lebhaft violett; PETTENKOFER schreibt nur dem amorphen $CaCO_3$ alkal. Rk. zu. Vgl. auch SKEY (*Chem. N.* **22**, 85; *C.-B.* **1870**, 677); TICHBORNE (*Chem. N.* **22**, 150; *C.-B.* **1870**, 690), sowie unter IV., S. 329.

VI. *Chemisches Verhalten.* 1. *Gegen Metalloide und deren Verbindungen.* — Verhalten beim Erhitzen für sich vgl. oben. — Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf Rotglut zerfällt das CO_2 teilweise unter B. von Kohle und H_2O. DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* **74**, 125; *J. B.* **1872**, 218). — Beim Kochen mit W. findet durchaus keine Zers. statt. H. ROSE (*Pogg.* **86**, 279; *J. B.* **1852**, 309). — S gibt bei seinem Sdp. CO_2; es entstehen einige Proz. CaS. SESTINI (*Bull. soc. chim.* **24**, (1875) 492). In einem mit W. befeuchteten Gemenge von $CaCO_3$ und S bildet sich Gips, welcher bei Sommertemperatur bereits in einigen Stunden nachweisbar ist oder doch wenigstens beim Eintrocknen der Mischung auftritt. POLACCI (*Ber.* **7**, (1874) 360, 819, 1295, 1462). Dieses bestreitet COSSA (*Ber.* **7**, (1874) 360); BELLUCCI (*Ber.* **7**, 819) findet nach 80 Tagen, bei Ggw. organischer Stoffe der Ackererde bereits nach 35 Tagen kleine Mengen $CaSO_4$. Nach BRUGNATELLI u. PELLOGLIO (*Ber.* **7**, 1462) bildet sich auch CaS_2O_3. Erhitzt man $CaCO_3$ mit S und H_2O auf 120 bis 130°, so entstehen unter ähnlichen Erscheinungen wie beim $SrCO_3$ (vgl. S. 178) $CaSO_3$ und eine Spur $CaSO_4$; bei 150° entsteht Calciumpolysulfid. GEITNER (*Ann.* **129**, 250; *J. B.* **1864**, 143). — H_2S verhält sich bei Ggw. von W. gegen $CaCO_3$ wie gegen $BaCO_3$, vgl. S. 104, NAUDIN u MONTHOLON. Sonstiges Verhalten gegen H_2S vgl. $Ca(SH)_2$, S. 223. Da sich frisch gefälltes $CaCO_3$ in wss. Suspension beim Einleiten von H_2S auflöst, so kann die Rk. auf CO_2 mit Kalkwasser bei Ggw. von H_2S verdeckt werden. DIVERS u. SHIMIDZU (*J. Chem. Soc.* **32**, (1884) 282). — Verhalten gegen Cl vgl. Bd. I, 2, Kap. Cl. — Chlorwasser zersetzt $CaCO_3$, bis 1 T. $CaCO_3$ in 30 T. W. gelöst ist, nach: $CaCO_3 + 2Cl_2 + H_2O = CaCl_2 + 2HOCl + CO_2$; außerdem entstehen $CaCl_2$, $Ca(ClO_3)_2$, $Ca(OCl)_2$ und HOCl, bis eine Konz. von 40 bis 50 % $CaCl_2$ erreicht ist. Beim Kochen von $CaCO_3$ mit Chlorwasser entweicht O, während $CaCl_2$ und $Ca(ClO_3)_2$ entsteht. RICHARDSON (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 118; *C.-B.* **1907**, II, 374). — Wird von einer Lsg. von SO_3 oder HCl in völlig wasserfreiem HCN nicht angegriffen. KAHLENBERG u. SCHLUNDT (*J. Phys. Chem.* **6**, 447; *C.-B.* **1903**, I, 2). — Beim Glühen mit 24 % des Gewichts an Kohle liefert $CaCO_3$ ein Gemenge von 87.8 % CO und 12.2 % CO_2. SCHEURER-KESTNER (*Ann. Chim. Phys.* [4] **1**, (1864) 412). Bei Rotglut wird $CaCO_3$ durch C nicht zersetzt; leitet man Wasserdampf hinzu, so entsteht CO. DUBRUNFAUT. Ueber die B. von CaC_2 vgl. dieses. — P bewirkt in der Glühhitze eine sehr unvollständige Zers., bei welcher C, $Ca_3(PO_4)_2$, nach TENNANT auch Ca_3P_2 gebildet werden. DRAGENDORFF (*C.-B.* **1861**, 865; *J. B.* **1861**, 110). — In fl. CO_2 verändert es sich nicht. CAILLETET (*Compt. rend.* **75**, 1271; *Ann.* **167**, (1871) 74). — Die Lösichkeitsgeschwindigkeit in Säuren zeigt relativ dieselben Werte wie diejenige des metallischen

Magnesiums (vgl. daselbst) in Säuren. KAJANDER (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, 169; *J. B.* **1881**, 211). Ueber die Lösungsgeschwindigkeit in Säuren vgl. u. a. auch CÉSARO (*Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, 5; *J. B.* **1889**, 88); SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **13**, 173; *Z. physik. Chem.* **1**, 209; *J. B.* **1887**, 22, 25); BOGUSKI (*Ber.* **9**, 1646; *J. B.* **1876**, 12; *Z. physik. Chem.* **1**, 558; *J. B.* **1887**, 27); SPRING (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 174; *J. B.* **1890**, 64). Die Rk. mit Säuren bei Ggw. von absol. A., Methylalkohol oder Aceton verläuft wie beim $BaCO_3$, vgl. S. 104, jedoch etwas schneller. VALLÉE.

2. *Gegen Metalle und deren Verbindungen.* — Beim Erhitzen in einer Glasröhre mit einem halben Teile Na entsteht unter lebhafter Feuererscheinung eine schwarze Masse, welche beim Behandeln mit HCl einen Rückstand von C gibt. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* **1**, 364). DÖBEREINER (*Arch. Pharm.* [2] **18**, (1839) 155). — Ueber die Einw. von metallischem Mg auf $CaCO_3$ beim Erhitzen vgl. chemische Eigenschaften des Mg. — Durch konz. wss. KOH wird dem $CaCO_3$ Kohlendioxyd entzogen. LIEBIG (*Pogg.* **24**, (1832) 366). Ebenso verändert sich $Ca(OH)_2$ in konz. K_2CO_3 nicht; erst bei Zusatz von W. verwandelt es sich in $CaCO_3$; sogar wss. $Ca(OH)_2$ bleibt beim Versetzen mit konz. K_2CO_3 klar und scheidet erst beim Verd. $CaCO_3$ ab. KARSTEN (*Philos. d. Chem. Berlin* **1843**, 173). — In geschmolzenem $NaNO_3$ lösen sich 0.294 % $CaCO_3$. GUTHRIE (*J. Chem. Soc.* **47**, 94; *J. B.* **1885**, 112). — Ein Gemenge von 1 T. NaCl und 2 T. $CaCO_3$ schmilzt bei Hellrotglut; ist der Gehalt an NaCl höher, so schmilzt es leichter, ist er niedriger, so schmilzt es schwerer. Die dünnflüssige Schmelze erstarrt homogen zu einer M. von blättrig-schuppigem Bruch, welche an den Kanten durchscheinend ist. KARSTEN (*Salinenkunde, Berlin* **1847**, 2, 49). — Die Schmelze aus 2 Mol. NaCl und 1 Mol. $CaCO_3$ ist weiß, durchscheinend, von unebenem Bruch und wird bei Weißglut unschmelzbar. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, (1823) 245). — Gemische von $CaCO_3$ mit den Karbonaten des Na, K, Rb und Cs verlieren beim Erhitzen im Vakuum auf 1000° sämtliches CO_2, jedoch schwieriger, als $CaCO_3$ allein. Die, besonders im Anfang der Erhitzung bedeutend geringere Tension des Gemisches gegenüber reinem $CaCO_3$ läßt die B. von Calciumalkalikarbonaten vermuten. Nach erfolgter Verflüchtigung des CO_2 hinterbleibt nur CaO; über dessen Form vgl. S. 203. Gemische von $CaCO_3$ und Li_2CO_3 zeigen ein anderes Verhalten und enthalten nach der Verflüchtigung des CO_2 noch Li_2O. LEBEAU (*Compt. rend.* **138**, 1496; *Bull. soc. chim.* [3] **33**, (1905) 407; *C.-B.* **1904**, II, 294). Beim Kochen mit NH_4Cl-Lsg. zersetzt sich $CaCO_3$ vollkommen unter B. von $CaCl_2$; die Geschwindigkeit der Rk. hängt von der Feinheit des $CaCO_3$ ab. SCHREIB (*Z. angew. Chem.* **1889**, 211; *J. B.* **1889**, 192). Ueber die Löslichkeit des frischgefällten $CaCO_3$ in Ammoniumsalzlsgg. vgl. auch BERTRAND (*Monit. scient.* [3] **10**, 477; *J. B.* **1880**, 286). Die Rk. bei Kochen mit NH_4Cl verläuft nach: $CaCO_3 + 2NH_4Cl = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O + CO_2$. CANTONI GOGUÉLIA (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, 282; *C.-B.* **1904**, I, 1129); daselbst auch über die Schnelligkeit des Rk.-Verlaufes bei verschiedenen Konzentrationen; ferner über die Einw. von NH_4Cl, NaCl oder KCl in Lsg. unter verschiedenen Tempp., Konzentrations- und Zeitbedingungen; CANTONI u. GOGUÉLIA (*Bull. soc. chim.* [3] **33**, 13; *C.-B.* **1905**, I, 425). — Na_2HPO_4 zersetzt unter B. von basischem Calciumphosphat und $NaHCO_3$. FRÉBAULT u. DESTREM (*Bull. soc. chim.* [2] **27**, 499; *J. B.* **1877**, 249). — Ueber die reziproke Umsetzung mit k. und h. Lsgg. von $Na_2C_2O_4$ vgl. SMITH (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 245; *Chem. N.* **35**, 272; **36**, 30; *Ber.* **10**, 1275, 1603; *J. B.* **1877**, 29). LUNGE (*Ber.* **10**, 1275, 1603; *J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 245; *J. B.* **1877**, 670). PETTENKOFER. — Ueber Umsetzung mit Metallsalzen vgl. u. a. MEIGEN. — Wss. $Ba(OH)_2$ wirkt bei Luftabschluß und einer Temp. von 15 bis 19° auch innerhalb zehn Monaten nicht auf frisch gefälltes $CaCO_3$, so daß der Nd. baryumfrei, die Lsg. calciumfrei bleibt. KARSTEN. Auch beim Kochen erfolgt keine Zers. ROSENSTIEHL (*Bull. soc. Mulhouse* **40**, 134). Brunnenwasser, welches nur geringe Mengen von $CaH_2(CO_3)_2$ enthält wird durch kleine Mengen von wss. $Ba(OH)_2$ nicht oder nur schwach getrübt, erst ein Ueberschuß von wss. $Ba(OH)_2$ oder Kochen bringt eine aus $BaCO_3$ und $CaCO_3$ bestehende Fällung hervor. KNAPP (*Ann.* **158**, (1871) 114).

Die gesättigte Lsg. in reinem W. ist bei 16° zu 80 bis 83 % hydrolysiert. BODLÄNDER (*Z. physik. Chem.* **35**, 23; *C.-B.* **1900**, II, 934).

	Berechnet von Kraut.		Stromeyer.	Thénard.	Berzelius.	Erdmann u. Marchand.	Dumas.
CaO	56	56.00	56.23	56.68	56.4	56.00	56.06
CO_2	44	44.00	43.77	43.32	43.6	44.00	43.94
$CaCO_3$	100	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Gefälltes $CaCO_3$ hält nach Berzelius bei 200° noch W. zurück. Dies bestätigen Erdmann u. Marchand für $CaCO_3$, welches aus Kalkwasser durch Einleiten von CO_2 gewonnen wurde, nicht aber für auf andere Weise dargestelltes. Doppelspat enthält 0.036 bis 0.049 % SiO_2, MnO, FeO und MgO. Erdmann u. Marchand. Aragonit enthält meist ½ bis 4 % $SrCO_3$. Stromeyer (*Unters. d. Mineralk.* 98) selten 2 bis 4 % $PbCO_3$. Böttger, Karsten (*Pogg.* **47**, (1843) 497; **48**, (1843) 352).

β) Wasserhaltiges. I. *Gallertartiges.* — Leitet man CO_2 in Lsgg. von „Zuckerkalk" oder in Kalklsgg., welche mit NaCl oder $NaNO_3$ versetzt sind, so verdickt sich die Fl. nach einiger Zeit unter B. einer durchscheinenden Masse. Diese zerfällt beim Erwärmen oder beim Einleiten größerer Mengen von CO_2 unter B. von wasserfreiem $CaCO_3$. Die Gallerte besteht aus zuckerfreiem, wasserhaltigem $CaCO_3$; beim Abkühlen der Fl., in welcher sie verteilt ist, erscheinen die Kristalle von II. Bondonneau (*Bull. soc. chim.* [2] **23**, (1875) 100).

II. *Kristallisiertes. Mit* 5 *Mol.* H_2O. — Fand sich in einem Brunnen. Pfeiffer. (*Arch. Pharm.* [3] **15**, 212; *J. B.* **1879**, 238). Scheidet sich zuweilen aus kalkhaltigem fließendem W. aus, z. T. Holzstücke inkrustierend. Scheerer (*Pogg.* **68**, (1846) 382). Aus Brunnenwasser hatten sich diese Kristalle in einem kupfernen Pumpenrohr angesetzt. Salm-Horstmar (*Pogg.* **35**, (1835) 515). Rammelsberg (*Ber.* **4**, 569; *J. B.* **1871**, 276) fand sie in einem Teich an Konferven. — *Darstellung.* — Setzt sich an einer Platinanode beim Elektrolysieren einer Zuckerkalklsg. mittels einer zwölfpaarigen Batterie ab. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* **47**, 9; *Berzel. J. B.* **12**, (1833) 137). Scheidet sich auch von selbst aus derartigen Lsgg. beim Stehen in der Kälte an der Luft ab, ebenso aus Lsgg. von Kalk in wss. Milchzucker, Gummi oder Stärkemehl. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* **48**, 301; *Berzel. J. B.* **12**, 137). Scheidet sich aus Kalkwasser beim Stehen an der Luft ab. G. Rose. Ferner beim Einleiten von CO_2 in Kalkwasser oder in Zuckerkalk oder durch doppelte Umsetzung bei 0 bis 2°. Pelouze (*Compt. rend.* **60**, 429; *J. B.* **1865**, 171). Fügt man zu einer stark im Ueberschuß bleibenden gesättigten Lsg. von $NaHCO_3$ bei nicht über 18° eine gesättigte Lsg. gleicher Mol. eines Ca- und Mg-Salzes, so entsteht ein voluminöser, feiner Nd., der sich unter Entwicklung von CO_2 und Wiederlösung des mit ausgefallenen Mg-Salzes in Kristalle von $CaCO_3,5H_2O$ umwandelt. Erst bei längerem Stehen mischen sich Kristalle von wasserhaltigem $MgCO_3$ bei. Aus dem Filtrat werden durch Zusatz neuer Mengen von Ca-Salzen anfangs abermals die gleichen wasserhaltigen Kristalle von $CaCO_3$ gefällt, bis bei größerer Verdünnung auch Kalkspatrhomboeder auftreten. Nur diese erhält man, wenn man sofort verd. Lsgg. anwendet oder wenn man das $NaHCO_3$ in die Ca-Mg-Lsg. eintröpfelt, wobei die Fällung anfangs wieder verschwindet; ebenso, wenn man $KHCO_3$ statt des $NaHCO_3$ anwendet. Roth (*Pogg.* **95**, 172; *J. B.* **1855**, 343). Frisch gefälltes $CaCO_3$ und $MgCO_3$ löst sich reichlich in wss. $CaCl_2$ und in $MgSO_4$ zu alkalischen Fll., die ihren Calciumgehalt allmählich in Form von $CaCO_3,5H_2O$ abscheiden, während das $MgCO_3$ in Lsg. bleibt. Hunt (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **42**, 49; *J. B.* **1866**, 175).

Eigenschaften. — Geschmacklose, sehr spitze Rhomboeder. D. 1.783. Pelouze; rhombische Säulen, durch zwei Flächen zugeschärft, wie Aragonit. Becquerel; unregelmäßig sechsseitige Säulen von D. 1.75. Salm-Horstmar. — Die lufttrockene Verb. verwandelt sich beim Verreiben in einen Brei, welcher bei fortgesetztem Reiben wieder trocken wird. Wird an der Luft oberhalb 19° undurchsichtig und zerfällt zu einem weißen Pulver. Unter W. hält es sich unterhalb 17.5°, zerfällt aber darin bereits bei 19° (15°, Rammelsberg). Salm-Horstmar. — Verliert sein W. bei 28 bis 30° und wird teigig, hält sich aber unterhalb 20° unverändert an der Luft. Unter W. oder Ae. von 30° zerfällt es zu einem zarten, kreideartigen Pulver. Sd. wasserhaltiger A. entzieht nur 2 Mol. H_2O (?); die Kristalle behalten hierbei ihre Form,

werden matt, enthalten, bei 5° getrocknet, noch 34.8 % oder drei Mol. H_2O (ber. 35.1 %) und verwittern schnell an der Luft. PELOUZE.

	Berechnet von KRAUT.		SALM-HORSTMAR.	PELOUZE.
CaO	56	29.47	29.54	52.92
CO_2	44	23.16	18.40	
$5H_2O$	90	47.37	47.38	47.08
$CaCO_3,5H_2O$	190	100.00	100.00	100.00

SALM-HORSTMARS Kristalle enthielten noch 3.3 % Verunreinigungen. Nach späteren Angaben von PELOUZE (*Compt. rend.* **60**, (1865) 429) enthalten die Kristalle wechselnde Mengen W., diejenigen welche unter 2° entstanden sind, enthalten sechs Mol. H_2O.

γ) Wässrige Lösung. — Leitfähigkeit $\lambda \cdot 10^6$ eines ccm-Würfels der gesättigten Lsg. bei 18° in reziprokem Ohm: 32.6. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44**, 197; *C.-B.* **1903**, II, 275; *Ber. d. Naturf.-Ges. Freiburg* **15**, 38; *C.-B.* **1905**, I, 1363). Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. von gefälltem $CaCO_3$ bei 18°: k = 27; von Kalkspat: k = 26; von Aragonit: k = 30.5. Hieraus berechnet sich der Gehalt der Lsg. an $CaCO_3$ auf 13 mg im l; an Aragonit auf 15 mg. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit um 18° herum beträgt für $CaCO_3$ sowie für Aragonit 0.008. KOHLRAUSCH u. ROSE (*Wied. Ann.* **50**, 127; *J. B.* **1893**, 101); vgl. auch HOLLEMANN (*Z. physik. Chem.* **12**, 125; *J. B.* **1893**, 100). Nach LJUBAVIN (*J. russ. phys. Ges.* **1892**, I, 389; *Ber.* **26**, (1893) 86 (Ref.)), enthält bei 26° mit $CaCO_3$ gesättigtes W. 0.0005 % CaO. Im Liter H_2O lösen sich bei 8.7° 10.04 mg. HOLLEMANN (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 125); bei 16° 13.1 mg, SCHLÖSING (*Compt. rend.* **74**, (1872) 1552); bei 18° 13 mg $CaCO_3$, KOHLRAUSCH u. ROSE (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 234); bei 18° 15 mg Aragonit, KOHLRAUSCH u. ROSE; bei 23.8° 12.5 mg $CaCO_3$, HOLLEMANN; bei 16° lösen sich 16 bis 20 mg, bei 100° keine größere Menge. BINEAU. Bei anhaltendem Kochen einer Lsg. von $CaH_2(CO_3)_2$ bleiben im l 34 mg $CaCO_3$, HOFMANN (*Chem. Soc. Quart. J.* **4**, (1851) 375; *J. B.* **1865**, 171), 36 mg WELTZIEN (*Ann.* **136**, (1865)) $CaCO_3$ in Lsg. Diese Lsg. trübt wss. $Ca(OH)_2$ nicht. HOFMANN. Ueber Löslichkeit verschiedener Arten von $CaCO_3$, besonders Korallensubstanz, im Meerwasser: IRVINE u. YOUNG (*Proc. Roy. Soc. Edinb.* **127**, 316; *J. Chem. Soc.* **56**, 344; *J. B.* **1889**, 457). Bei 12° löst sich $CaCO_3$ in 9662 T. Wasser. POLLACCI (*L'Orosi* **19**, 217; *C.-B.* **1896**, II, 946). — H_2O, welches NH_3 oder Ammoniumkarbonat enthält, löst noch erheblich schwieriger (?), nämlich zu 15.4 mg $CaCO_3$ im l; diese Lsg. fällt eine solche von $(NH_4)_2C_2O_4$ nicht. FRESENIUS. In den wss. Lsgg. von NH_4-Verbb., besonders in k. konz. Lsgg. von NH_4Cl, VOGEL (*J. prakt. Chem.* **7**, (1836) 453), ebenso in solchen von NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, Ammoniumkarbonat und -succinat, WITTSTEIN (*Repert.* **57**, (1837) 18) löst sich frisch gefälltes amorphes $CaCO_3$ leicht, solches, welches durch längeres Stehen kristallinisch geworden ist schwieriger; über die hierbei verlaufende Rk. vgl. oben. Auch die Lsg. von amorphem $CaCO_3$ in NH_4Cl, VOGEL, in Ammoniumkarbonat, nicht aber die in anderen NH_4-Verbb., WITTSTEIN, trübt sich an der Luft, ohne daß das $CaCO_3$ vollständig wieder ausfällt. VOGEL. In W., welches humin- oder quellsaures Ammonium enthält, löst sich $CaCO_3$ merklich; namentlich letzteres vermag große Mengen davon zu lösen. SENFT (*Ber.* **9**, 1799; *J. B.* **1876**, 232). — NH_3 und Ammoniumkarbonat fällen das $CaCO_3$ aus seinen Lsgg. in NH_4-Salzen vollständiger als das $BaCO_3$. FRESENIUS. — Kalkwasser, welches durch CO_2 getrübt ist, klärt sich auf Zusatz von KCl oder K_2SO_4. MORVEAU. Nach LJUBAVIN (*J. russ. phys. Ges.* **24**, (1892) 389; *Ber.* **26**, (1893) 86 (Ref.)) wird die Löslichkeit durch Chloride (NaCl, $MgCl_2$) gesteigert. Nach KARSTEN (*Philos. der Chemie, Berlin* **1843**, 190) lösen konz. wss. Na_2SO_4, $MgSO_4$, $BaCl_2$, $MgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $AgNO_3$ das $CaCO_3$ überhaupt nicht. Frisch gefälltes $CaCO_3$ löst sich reichlich in wss. $CaCl_2$ und $MgSO_4$. HUNT; vgl. $CaCO_3,5H_2O$.

c) *Saures.* $CaH_2(CO_3)_2$. *α) Vorkommen und Bildung.* — Vorkommen als *Hovit*; dieses weiße, erdige Mineral enthält außer Al_2O_3, SiO_2 und Wasser CaO und CO_2 im Verhältnis 1 : 1.67 bis 1.99. GLASTONE (*Phil. Mag.* [4] **23**, (1862) 462). — $CaCO_3$ löst sich

in wss. CO_2; die Lsg. wird durch Kochen unter Entwicklung von CO_2 gefällt, ebenso durch Kalkwasser, wobei auch dessen Kalk als $CaCO_3$ ausfällt. CAVENDISH (*Experim. on Rathbone place Water, Phil. Trans.* 57, (1766) 92). Gesättigtes wss. $Ca(OH)_2$ wird durch Einleiten von CO_2 getrübt; bei Einleiten von größeren Mengen CO_2 verschwindet die Trübung wieder fast vollständig, doch ist zur gänzlichen Lsg. noch Zusatz von etwas W. erforderlich, nach G. ROSE vielleicht, weil das ausfallende $CaCO_3$ zu leicht kristallinisch und damit wl. wird. V. ROSE (*N. Gehl.* 3, 548). Nach IRVING (*Chem. N.* 63, 192; *J. B.* **1891**, 486) wird nur etwa $^1/_3$ des anfangs ausgefallenen $CaCO_3$ wieder aufgelöst, wenn die Menge des W. nicht vergrößert wird. — $(NH_4)HCO_3$, $NaHCO_3$ oder $KHCO_3$ fällen die Ca-Verbb. um so unvollständiger, je größere Mengen W. zugegen sind. V. ROSE. Setzt man zu einer HCl enthaltenden Lsg. von $CaCl_2$ soviel K_2CO_3, daß die HCl neutralisiert und das $CaCl_2$ zersetzt wird und läßt im geschlossenen Gefäß stehen, so klärt sich die anfangs trübe Fl. beim Stehen, entwickelt beim Kochen CO_2 und scheidet $CaCO_3$ ab. Fertig bereitetes K_2CO_3 löst natürlich $CaCO_3$ nicht. CAVENDISH. — Nach RAIKOW (*Chem. Ztg.* 28, 1247; *C.-B.* **1905**, I, 332) sollen zwei verschiedene saure Karbonate existieren, von welchen das eine beim Versetzen mit der zur Neutralisation nötigen Menge $Ca(OH)_2$ bereits bei gewöhnlicher Temp., das andere erst beim Kochen einen Nd. von $CaCO_3$ gibt.

β) *Wässrige Lösung.* — $CaCO_3$ löst sich bei Ggw. von CO_2 in W., vgl. S. 327.

Beträgt der Druck des CO_2:	0.000504	0.000808	0.00333	0.01387	0.0282	0.05008
Atm., so löst 1 l W. bei 16°:	60.96	72.11	123	218.4	310.4	408.5 mg
CO_2 und CaO, entsprechend:	74.6	85	137.2	223.1	296.5	360 mg

$CaCO_3$. — Desgl. wenn der CO_2-Druck	0.1422	0.2538	0.4167	0.5533	0.7297	0.9841
Atm. beträgt, löst 1 l W.	—	1072	1500	1846	2270	2864 mg
CO_2 und CaO, entsprechend	533	663.4	787.5	885.5	972	1086 mg

CO_2. SCHLÖSING (*Compt. rend.* **74**, 1552; **75**, 70; *J. B.* **1872**, 26). Vgl. auch BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, 290; *J. B.* 1857, 85). BOUTRON u. BOUDET (*J. Pharm.* [3] **26**, (1854) 16). — Das W., welches Röhrenbrunnen dem am Kalkgeröll reichen Untergrunde des Rheinthals bei Mannheim entziehen, enthält auf 1 T. CaO 1.57 bis 2.45 T. CO_2; ber. für $CaH_2(CO_3)_2$ 1 : 1.57, im Mittel von 25 Brunnen. MAYER (*Landwirtsch. Versuchsstat.* **16**, (1873) 274). — Bei höheren CO_2-Drucken liegt das Maximum der Löslichkeit bei 5° für einen Druck von vier Atm., bei 10 und 13° für einen solchen von fünf Atm. und bei 20° für einen CO_2-Druck von sieben Atm.; bei höheren Drucken steigt die Temp. des Löslichkeitsmaximums nicht weiter. Im Höchstfalle wurden auf 1 l CO_2-haltiges W. 3 g $CaCO_3$ gelöst. CARO (*Arch. Pharm.* [3] **4**, (1874) 145). — Löslichkeit von $CaCO_3$ in W. bei Ggw. von CO_2 unter verschiedenen Drucken:

CO_2-Druck in Atmosphären:	1	2	4	6
Löslichkeit:	1079	1403	1820	2109

ENGEL (*Compt. rend.* **101**, (1885) 949). — Besteht auch in wss. Lsg. als Bikarbonat und löst sich in W. bei 15° unter dem mittleren Barometerstand von Zürich zu 0.3850 g im l; in $^1/_{10}$ n.NaCl-Lsg. zu 0.3320 g im l. TREADWELL u. REUTER (*Z. anorg. Chem.* **17**, 170; *C.-B.* **1898**, II, 262); im Original auch Kurven für die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Partialdruck des CO_2 einerseits und dem in W. gelösten CO_2 andererseits. Hierzu auch KIPPENBERGER (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 413; *C.-B.* **1899**, I, 166); TREADWELL (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 418; *C.-B.* **1899**, I, 166). — Die Konz. der HCO_3-Ionen in einer gesättigten Lsg. von $CaCO_3$ unter verschiedenem CO_2-Druck läßt sich für die Temp. 16° berechnen nach: $HCO_3 = 0.018\sqrt[3]{CO_2}$, wobei HCO_3 in Grammionen im l und CO_2 nach Atmosphären CO_2-Druck in Rechnung zu stellen ist. BODLÄNDER (*Z. physik. Chem.* **35**, 23; *C.-B.* **1900**, II, 934). — Leitet man bei Ggw. von $CaCO_3$ mit Wasserdampf gesättigte, atmosphärische (also CO_2-haltige)

Luft durch W., so stellt sich ein Gleichgewicht in dem Gehalt des W. an $CaCO_3$ und $Ca(HCO_3)_2$ ein, bei welchem die Menge des ersteren 3 % beträgt. CAMERON u. BRIGGS (*J. Phys. Chem.* 5, 537; *C.-B.* **1902**, I, 163). Ist gleichzeitig NaCl zugegen, so zeigt die Löslichkeit ein deutliches Maximum bei einem bestimmten Gehalt an NaCl; in diesem Falle befindet sich auch sämtliches Ca als Bikarbonat in Lsg. Bei Ggw. von Na_2SO_4 wächst die Löslichkeit mit steigender Menge dieses Salzes andauernd; die Lsg. enthält dabei sowohl $CaCO_3$ als auch $CaH_2(CO_3)_2$. In Lsgg. von NaCl bei gleichzeitiger Anwesenheit von festem $CaSO_4$ zeigt die Löslichkeit mit steigendem NaCl-Gehalt Zunahme bis zu einem Maximum, worauf plötzliche Abnahme folgt: diese Lsg. enthält nur $CaH_2(CO_3)_2$. CAMERON u. SEIDELL (*J. Phys. Chem.* **6**, 50; *C.-B.* **1902**, I, 1041). Bei Ggw. von Na_2SO_4 oder $MgSO_4$ löst sich $CaCO_3$ leichter als in reinem Wasser. HUNT (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 28, 170, 355; *J. B.* **1859**, 134). Vgl. auch MgO. Ueber Gleichgewicht mit Alkalisulfaten und die dabei erfolgende B. von Alkali-Calciumsulfat: VATER (*Z. Kryst.* **30**, 373; *C.-B.* **1898**, II, 1184). Aus Lsgg., welche weniger als 0.2 g-Mol. K_2SO_4 im l enthalten, scheidet sich beim Verdunsten ausschließlich $CaCO_3$ ab, bei solchen mit höherem Gehalt an K_2SO_2 kristallisiert zuerst das Doppelsalz $K_2SO_4,CaSO_4,H_2O$, darauf erst $CaCO_3$. Aus Na_2SO_4-haltigen Lsgg. wurde ein solches Doppelsalz niemals erhalten. VATER.

γ) *Chemisches Verhalten der wässrigen Lösung.* — Die Lsg. reagiert gegen Curcuma neutral; nur wenn bereits CO_2 entwichen ist, wird Curcuma gebräunt. PETTENKOFER (*J. prakt. Chem.* **82**, 32; *J. B.* **1860**, 615). Sie rötet Lackmus, bläut dagegen Fernambuk- und Malvenextrakt, bräunt Curcuma selbst bei großem Ueberschuß an CO_2. MORVEAU, DALTON, PFAFF (*Schw.* **34**, (1822) 122); sie bläut Lackmus, PLEISCHL (*Z. Physik* 5, 57). Bei Abwesenheit von überschüssigem CO_2 bläut sie Lackmus und Malve, rötet aber Curcuma nicht; bei Ueberschuß an CO_2 bläut sie Malve, rötet aber Lackmus. GMELIN. — Beim Stehen an der Luft oder beim Erhitzen zum Sieden entwickelt sie CO_2, während $CaCO_3$ ausfällt. Auch beim Erwärmen unter Luftabschluß fällt $CaCO_3$ aus, da $CaH_2(CO_3)_2$ in der Wärme weniger löslich ist als in der Kälte. G. ROSE (*Pogg.* **112**, (1861) 57). Bei Anwendung sehr kleiner Mengen gelingt die Zers. durch Kochen nicht oder nur schwierig, auch beim Stehenlassen im Vakuum oder über festem KOH bleibt etwas $CaH_2(CO_3)_2$ in Lsg. BINEAU. Durch einen Strom indifferenter Gase, welcher CO_2 entführt, wird $CaCO_3$ gefällt. GERNEZ (*Compt. rend.* **64**, 606; *J. B.* **1867**, 86). — In Berührung mit Moosen, Conferven und Algen, welche CO_2 aufnehmen, scheidet sich $CaCO_3$ als Kalktuff oder Sinter aus. LUDWIG u. THEOBALD (*Pogg.* 87, 91, 143; *J. B.* **1852**, 919). — Nascierender H reduziert leicht zu Formiat. LIEBEN (*Monatsh.* **16**, 211; *J. B.* **1895**, 678). — Die Lsg. des $CaH_2(CO_3)_2$ verwandelt $SrSO_4$ in $SrCO_3$. ULLICK (*Anz. Wien. Akad.* **1868**, Nr. 13; *C.-B.* **1870**, 287).

C. *Calciumacetat.* a) *Normales.* $Ca(CH_3CO_2)_2$. *Mit* 1 *und* 2 *Mol.* H_2O. — Durch Auflösen von $CaCO_3$ in wss. Essigsäure und Eindampfen. CHENEVIX (*Ann.* **69**, (1809) 5; *Gilb.* **32**, (1809) 156). Die übliche Darst. aus Holzessig ist die folgende: Der Holzessig wird aus einem kupfernen Kessel destilliert, solange Holzgeist übergeht; ist dieser abdestilliert, so leitet man die Dämpfe, ohne sie abzukühlen, in Kreidemilch, die beständig auf Siedetemperatur erhalten wird; ist die Dest. beendet, so läßt man absitzen, zieht die klare Lsg. ab und dampft sie bis zur Breikonsistenz ein, worauf man den Brei abschleudert und mit einer Lsg. von reinem Calciumacetat oder mit wenig W. auswäscht. RUDNEW (*Dingl.* **264**, 88, 128; *J. B.* **1887**, 2588). — Bildungswärme: ($Ca(OH)_2$ verd., $2CH_3CO_2H$ verd.): 26.8 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes* **1877**, 395; *Ref. Wied. Ann.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 133). $Ca(OH)_2$ (fest) $+ 2CH_3CO_2H_2$ (fest) $= Ca(C_2H_3O_2)_2$ (fest) $+ H_2O$ (fest) $+ 42.4$ Kal. BERTHELOT.

Kristallisiert in der Hitze mit 1 Mol., in der Kälte mit 2 Mol. H_2O. Nadeln und Säulen, welche beim Stehen an der Luft teilweise, beim Erhitzen auf 100° völlig zu einem weißen Pulver verwittern. Ll. in W., weniger in Alkohol. CHENEVIX. In 100 g H_2O lösen sich wasserfreies Salz bei

Temp.:	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	84°
g:	37.40	35.98	34.73	33.82	33.22	32.22	32.70	32.98	33.50	33.80

Temp.:	85°	90°	100°
g:	32.85	31.01	29.65

Der Knickpunkt bei 84° fällt mit dem Umwandlungspunkt von Dihydrat in Monohydrat zusammen. LUMSDEN (*J. Chem. Soc.* 81, (1902) 350). Die Löslichkeit in W. bei verschiedenen Tempp. bis 80° folgt der Formel: 37.8512—(t—1) 0.2575 + $(t-1)^2$ 0.0058845—$(t-1)^3$ 0.0000475576. v. KRASNICKI (*Monatsh.* 8, 595; *J. B.* 1887, 185). — Die wss. Lsg. besitzt bei einem Gehalt von

% $Ca(CH_3CO_2)_2$	5	10	15	20	25	30
$D.^{17.5}$	1.033	1.049	1.067	1.087	1.113	1.143

FRANZ (*J. prakt. Chem.* [2] 5, (1872) 296). $D._4^{18}$ der $^1/_2$-n.Lsg.: 1.0669. MAC GREGORY (*Wied. Ann.* 51, (1894) 128).

Die Lsg. von 1 Mol. $Ca(CH_3CO_2)_2$ in:	50	100	200 Mol. H_2O
zeigt bei 22.52° die spez. Wärme:	0.8959	0.9392	0.9663
und die Mol. Wärme:	948	1839	3631

MARIGNAC (*N. Arch. phys. nat.* 55, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, 410; *J. B.* 1876, 72). — Ueber die Gefrierpunktserniedrigung der Lsgg.: CALAME (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 401). — Aequivalentleitfähigkeit der wss. Lsg. bei 18° (m = g-Aeq. (Liter):

m	0.0001	0.0002	0.0006	0.001	0.002	0.006	0.01	0.05
$^k/_m.10^8$	725.6	708.8	693.4	684.7	671.8	636.8	616.3	519.4

m	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0
$^k/_m.10^8$	466.4	319.4	237.1	148.8	90.4

Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zwischen 18 und 26°: $\frac{\Delta k}{k_{18}} = 0.023$. MAC GREGORY (*Wied. Ann.* 51, (1894) 132).

	Berechnet von GMELIN.		BERZELIUS.	HIGGINS.	RICHTER.	WENZEL.
CaO	56	35.44	35.4	35.7	34.3	34.25
$C_4H_6O_3$	102	64.56	64.6	64.3	65.7	65.75
$Ca(CH_3CO_2)_2$	158	100.00	100.0	100.0	100.0	100.00

BERZELIUS (*Ann. Chim.* 94, (1815) 301). RICHTER (*Neuere Gegenst.* 6, 5).

b) *Saures.* $Ca(CH_3CO_2)_2,CH_3CO_2H,H_2O$. — Man vermischt gleiche Vol. Eisessig und konz. Lsg. von $Ca(CH_3CO_2)_2$. Nach zwei bis drei Tagen scheiden sich schöne, starkglänzende, scheinbar rhombische Kristalle aus. Verwittert schnell an der Luft. VILLIER (*Compt. rend.* 85, (1877) 756).

	Berechnet.	VILLIERS. Gefunden.
Ca	16.95	16.76
überschüss. CH_3CO_2H	25.42	25.50

D. *Calciumoxalat.* CaC_2O_4. *Mit 1 Mol., (2 Mol.?) bzw. 3 Mol.* H_2O. — Findet sich verschiedentlich im Tier- und Pflanzenreich; mineralisch mit 1 Mol. H_2O als *Whewellit.* — Entsteht durch doppelte Umsetzung bei Abwesenheit starker Mineralsäuren sowie von Al_2O_3, Cr_2O_3- oder Fe_2O_3-Verbb. — Weißes, geschmackloses Pulver oder klare Kristalle. FOURCROY (*Crell. Ann.* 1, (1794) 460). — Monoklin; a : b : c = 0.8696 : 1 : 1.3695; β = 107°18½. MILLER. Beobachtete Formen: b {010}, c {001}, m {110}, c {$\bar{1}$01}, x {011}, f {11$\bar{2}$}, s {$\bar{1}\bar{3}$2}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *79°24′; (001) : ($\bar{1}$01) = *70°32′; (001) : (110) = *76°46′; (001) : (112) = 38°54½′; (112) : (1$\bar{1}$2) = 48°41′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 105°11′; (011) : (110) = 49°43½′. Zwillinge nach c. Spaltbar nach c, b, m. MILLER (*Phil. Mag.* 16, (1840) 450). — Bildungswärme: $Ca(OH)_2$ verd. + $H_2C_2O_4$ verd. = CaC_2O_4 gefällt + 37.0 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes* 1877, 395; *Ref. Wied. Ann.* 1, (1877) 666; *J. B.* 1877, 133). $H_2C_2O_4$ (fest) + $Ca(OH)_2$ (fest) = CaC_2O_4 (gefällt, wasserhaltig) + H_2O (fest) + 37.8 Kal. BERTHELOT. — Die Angaben über den Wassergehalt sind widersprechend, doch existieren wahrscheinlich nur Verbb. mit 1 und 3 Mol. H_2O. Nach GRAHAM (*Ann.* 29, (1839) 2) enthält die bei gelinder Wärme (?) getrocknete Verb. 2 Mol. H_2O; sie verliert hiervon bei 100° in zwei Tagen 13.27 %, in sechs Tagen 15.25 %, also mehr als 1 Mol,; oberhalb 100° verliert sie das letzte Mol. H_2O, zieht es aber beim Stehen an der Luft wieder an. VOGEL (*Schw.* 2, (1811) 453; 7, (1813) 1). Der durch Umsetzung von $CaCl_2$ mit $K_2C_2O_4$ ausfallende Nd. enthält lufttrocken oder nach kürzerem Trocknen über konz.

H_2SO_4 im Vakuum ein Mol. H_2O; er enthielt 86.53 bis 86.82% CaC_2O_4 und 12.04 bis 13.02% H_2O; ber. 87.69% CaC_2O_4, 12.30% H_2O. Bei sehr langsamem, Monate lang dauernden Zusammentreten von $CaCl_2$ mit wss. $K_2C_2O_4$ bei Ggw. einer geringen Menge HCl erhält man zu Dendriten vereinigte Tafeln und größere Blättchen, welche mehr als ein, aber weniger als zwei Mol. H_2O enthalten. Die severlieren W. an der Luft, schneller im Vakuum. Aus der Lsg. von CaC_2O_4 in h. HCl oder HNO_3 kristallisieren Blättchen mit 1 Mol. H_2O, enthaltend 85.61% CaC_2O_4 und 13.05% H_2O. Die in manchen Pflanzen ausgeschiedenen quadratischen Kristalle enthalten drei Mol. H_2O. Sie verlieren an der Luft, schneller im Vakuum über H_2SO_4 $^2/_9$ ihres Wassergehaltes. Sie enthalten 69.55% CaC_2O_4; ber. 70.38%. SCHMIDT (*Ann.* **97**, (1856) 225). — Der Nd., welcher beim Vermischen beliebig konz. Lsgg. von $CaCl_2$ und $(NH_4)_2C_2O_4$ in der Siedehitze oder konz. Lsgg. in der Kälte entsteht, besitzt stets die Zus. CaC_2O_4,H_2O; er enthielt 37.91 bis 38.26% CaO; ber. 38.35%. Bei Anwendung verd. k. Lsgg. fällt dagegen ein Gemenge von Mono- und Trihydrat aus. Dieses entsteht auch bei Zusatz von wenig $CaCl_2$ zu einer sehr verd. Lsg. von $H_2C_2O_4$. Versetzt man eine k. gesättigte Lsg. von $H_2C_2O_4$ mit wenig $CaCl_2$, oder trägt man CaC_2O_4 in auf 100° erwärmte HCl, D. 1.05, ein, bis Sättigung erreicht ist, so werden mikroskopische Blättchen von CaC_2O_4,H_2O erhalten. Sättigt man HCl, D. 1.10, bei 100° nicht völlig mit HCl, so kristallisieren nach langem Stehen quadratische Tafeln von $CaC_2O_4,3H_2O$, welche 29.91 bis 31.30% CaO, ber. 30.77%, enthalten. Ein Salz mit 2 Mol. H_2O war nicht darstellbar. SOUCHAY u. LENSSEN (*Ann.* **100**, (1856) 311).

D. des auf 110° erhitzt gewesenen: 2.18 bis 2.20. SCHRÖDER (*Ber.* **12**, 561, 1611; *J. B.* **1879**, 38). — Die bei 150° getrocknete Verb. zeigt sich bei der geringsten Berührung sehr stark elektrisch und behält diese Eigenschaft auch nach dem Erkalten bei, bis sie wieder W. angezogen hat. BERZELIUS (*Gilb.* **40**, (1812) 250; *Ann. Chim.* **94**, (1815) 185; *Ann. Chim. Phys.* **18**, (1821) 155). — Konz. wss. KOH entzieht $H_2C_2O_4$, während umgekehrt $Ca(OH)_2$ aus verd. $K_2C_2O_4$ die Säure aufnimmt. SCHMIDT (*Ann.* **61**, (1847) 304). Beim Kochen mit K_2CO_3 oder Na_2CO_3 erfolgt allmählich vollständige Zers. in $K_2C_2O_4$ und $CaCO_3$. SCHEELE (*Opusc.* **2**, 187). Ueber die reziproke Umsetzung zwischen Alkalikarbonat und CaC_2O_4 vgl. LUNGE (*Ber.* **10**, 127; **5**, 1603; *J. B.* **1877**, 670).

Wl. in Wasser. In einem Liter W. lösen sich bei 95°, 50° und 25° bzw. 14, 10 und 6.8 mg CaC_2O_4. RICHARDS, CAFFREY u. BISBEE (*Z. anorg. Chem.* **28**, 71; *C.-B.* **1901**, II, 601). Ein Liter H_2O löst bei 18° 5.6 mg CaC_2O_4,H_2O. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **50**, 355; *C.-B.* **1905**, I, 200). — Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. bei 18°: $k = 9.2$; hieraus berechnet sich ein Gehalt von 5.9 mg CaC_2O_4 im Liter. Temperaturkoeffizient der Löslichkeit um 18° herum: 0.016. KOHLRAUSCH u. ROSE (*Wied. Ann.* **50**, 127; *J. B.* **1893**, 102); vgl. auch HOLLEMANN (*Z. physik. Chem.* **12**, 125; *J. B.* **1893**, 100). — Leitfähigkeit eines ccm-Würfels der gesättigten Lsg. bei 18° in reziproken Ohm: $\lambda \cdot 10^6 = 9.6$. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44**, 197; *C.-B.* **1903**, II, 275). — Ziemlich ll. in wss. HCl oder HNO_3. Das Gleichgewicht zwischen bei 100° getrocknetem CaC_2O_4,H_2O und $^1/_2$ n. HCl ist bei 20° erreicht, wenn 7.23% der der vorhandenen Menge HCl äquivalenten Menge Oxalat gelöst ist; das analoge Gleichgewicht aus $CaCl_2$ und $H_2C_2O_4$ stellt sich erst nach Wochen ein. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **22**, 251; *J. B.* **1880**, 8). Die Löslichkeit in verd. HCl, HNO_3 und H_2SO_4 nimmt von einer gewissen Grenze ab, mit zunehmendem Wassergehalt des Systems zu. Die Löslichkeitszunahme wächst progressiv mit steigender Temp., so daß z. B. die Löslichkeitszunahme zwischen 60° und 80° viel größer ist, als diejenige zwischen 0° und 20°; dies macht sich am stärksten bei HCl, etwas weniger stark bei HNO_3, am schwächsten bei H_2SO_4 bemerkbar. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **23**, 517; *J. B.* **1881**, 11). — Unl. in wss. Essigsäure, SCHEELE; Löslichkeit in Essigsäure verschiedener Konzentration bei 26° bis 27° nach HERZ und MUHS (*Ber.* **36**, (1903) 3717):

Normalität der Essigsäure:	0.00	0.58	2.89	5.79
g Salz in 50.052 ccm Lsg.:	0.0017	0.0048	0.0058	0.0064

Wl. in wss. Oxalsäure, SCHEELE, MORETTI, darin nur swl. BÉRARD (*Ann. Chim.* **73**, (1810) 263). Unl. in wss. NH_4Cl, SCHEELE, selbst beim Kochen; unl. auch in der h. Lsg. von KCl, NaCl, $SrCl_2$, $CaCl_2$, aber sehr erheblich löslich in den h. Lsgg. der Salze des Mg und verwandter Metalle, aus welchen es durch einen Ueberschuß von Alkalioxalat wieder gefällt wird. SOUCHAY u. LENSSEN. — Gibt Doppelverbb. mit $CaCl_2$, vgl. S. 346.

		Berechnet von GMELIN.	VOGEL.
CaO	56	43.75	43.75
C_2O_3	72	56.25	56.25
CaC_2O_4	128	100.00	100.00

	Berechnet von	GMELIN.	VOGEL.	BÉRARD.	THOMSON.
CaO	56	38.35	38.5	38	37.5
C_2O_3	72	49.32	49.5	62	62.5
H_2O	18	12.33	12.0		
CaC_2O_4,H_2O	146	100.00	100.0	100	100.0

THOMSON (*Phil. Trans.* **1808**, 63).

E. *Calciumtartrat.* a) *Optisch aktives.* α) *Normales.* $CaH_4C_4O_6,4H_2O$. — Findet sich in vielen Pflanzen, besonders in den Weintrauben, daher auch im Weinstein; in den Sennesblättern. CASSELMANN (*Arch. Pharm.* [2] **83**, (1855) 148). — Wss. $Ca(OH)_2$ gibt mit $H_6C_4O_6$ einen reichlichen, weißen, flockigen Nd., der sich in einem Ueberschuß der S. sofort löst, nach längerer Zeit aber in Form der Verb. $CaH_4C_4O_6,4H_2O$ wieder anschießt. — $K_2H_4C_4O_6$ gibt mit $CaCl_2$ einen kristallinisch pulverigen Nd. WITTSTEIN (*Repert.* **57**, (1837) 22). Bei Anwendung verd. Lsgg. entsteht dieser Nd. erst im Laufe einiger Minuten, bei Anwendung von 600 bis 1200 T. W. erst nach 12 bis 48 Stunden und ist dann deutlich kristallinisch. Fällt man eine Lsg. von $K_2H_4C_4O_6$ mit einer unzureichenden Menge $CaCl_2$, so löst sich der entstehende Nd. wieder. BUSCH (*Br. Arch.* **24**, 244). Gelegentlich erhält man die Verb. auch bei der Darst. der Weinsäure. — Mit nur 1 Mol. H_2O erhält man die Verb. wie die analoge Ba-Verb., S. 111; kristallinisch, bei 150° 28.58 % (ber. 28.42 %) H_2O enthaltend. FRISCH (*Arch. Pharm.* [2] **131**, (1867) 195). — Das traubensaure Ca enthielt, unter den verschiedensten Fällungsbedingungen dargestellt, stets 4 Mol. H_2O. ANSCHÜTZ (*Ann.* **226**, (1884) 197). Enthielt 15.35 bis 15.41 % H_2O; ber. 15.38 %. ANSCHÜTZ. — Bildungswärme der wasserhaltigen, festen Verb. aus der festen Base und der festen Säure: 33.4 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes* **1877**, 395; *Ref. Wied. Ann. Beibl.* **1**, 666; *J. B.* **1877**, 129). — Die Kristalle werden in der Wärme unter Wasserverlust undurchsichtig. Sie blähen sich beim Erhitzen auf ohne zu schmelzen und zersetzen sich erst bei relativ hoher Temp. WALCHNER; sie bräunen sich oberhalb 150°, indem sie 1 Mol. H_2O zurückhalten. FRISCH.

Löst sich bei 8° in 1995 T. H_2O, bei 80° in 906 T. H_2O, OSANN (*Gilb.* **69**, (1821) 290), bei 100° in 600 T. GAY-LUSSAC. Löst sich in 350 T. sd. W., beim Erkalten, bleibt in 1210 T. W. 1 T. der Verb. gelöst. CASSELMANN. Das Tetrahydrat löst sich in 6265 T. W. von 15°, in 352 T. sd. Wasser. MOHR (*Arch. Pharm.* [2] **53**, (1848) 16). Löslichkeit in W. bei verschiedenen Tempp. nach CANTONI u. ZACHODER (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1121; *C.-B.* **1905**, I, 26):

Temp.:	0	5	10	15	20	25	30°
g Salz in 100 ccm:	0.03652	0.03750	0.04010	0.0425	0.0475	0.0525	0.0631

Temp.:	35	40	45	50	55	60°
g Salz in 100 ccm:	0.0750	0.0875	0.0994	0.1100	0.1175	0.12625.

Ll. in Mineralsäuren, Essigsäure und $KH_5C_4O_6$. GAY-LUSSAC. Löslichkeit in Essigsäure verschiedener Konzentration bei 26° bis 27° nach HERZ u. MUHS (*Ber.* **36**, (1903) 3716):

Normalität der Essigsäure:	0.00	0.57	1.425	2.85	3.80	5.70	10.09	16.505 norm.
g Salz in 50.052 ccm Lsg.:	0.0219	0.1079	0.1653	0.1969	0.2045	0.1844	0.1160	0.0337

Aus der Lsg. in HCl wird es durch NH_3 nicht wieder gefällt, GAY-LUSSAC, da es in Lsgg. von NH_4Cl oder NH_4NO_3, BRETT (*Phil. Mag. J.* **10**, (1837) 95) löslich ist, allerdings nur, solange der Nd. nur flockig, nicht mehr, wenn er bereits kristallinisch ist. WITTSTEIN. Die Lsg. in HCl gibt zwar mit NH_3 nicht sofort einen Nd. (wenn sie nicht sehr konz. ist) nach einiger Zeit setzt sie jedoch Kristalle ab. BERZELIUS; fällt man $CaCl_2$ mit $K_2H_4C_4O_6$, so löst sich zwar der flockige Nd. leicht in NH_4Cl, bei konzentrierteren Lsgg. fällt er jedoch nach einiger Zeit wieder aus. GMELIN (*Handb. d. organ. Chem.* Bd. V, S. 396). — Ll. in k. wss. KOH; zll. in konz., wss. neutralen Alkalitartraten, aus welchen Lsgg. es sich beim Verd. mit W., sowie beim Eindampfen und Wiederauflösen mit W. größtenteils wieder ausscheidet. HORNEMANN (*Berl. Jahrb.* 1, (1822) 81). BUSCH. — Rührt man die Verb. mit W. an und leitet bei gewöhnlicher Temp. SO_2 ein, so löst sie sich vollständig auf, fällt aber beim Erhitzen auf 90° bis 100° wieder aus. GLADYSZ (*Dingl.* **263**, 98; *J. B.* **1887**, 2590). — Monoklin. a : b : c = 0.845 : 1 : 0.875. Beobachtete Formen p{110}, q{011}, r{101}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 86°24'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *82°22'; (101) : ($\bar{1}$01) = *92°0'; (110) : (011) = 64°51'; (110) : (101) = 56°40'; (101) : (011) = 58°29'. RAMMELSBERG (*Handb.* II, **1882**, 136).

bei 100° getrocknet.	Berechnet von ANSCHÜTZ.		GAY-LUSSAC u. THÉNARD.
CaO	56	21.54	22.42
4C	48	18.46	18.66
12H	12	4.62	5.14
9O	144	55.38	53.78
$CaH_4C_4O_6,4H_2O$	260	100.00	100.00

	Ber. von ANSCHÜTZ.		BERZELIUS.	MEISSNER.
CaO	56	21.54	21.64	21.60
$H_4C_4O_5$	132	50.77		
$4H_2O$	72	27.69	27.81	27.71
	260	100.00		

Linksweinsaures.	Berechnet.	ANSCHÜTZ. Gefunden.	
Ca	15.38	15.29	15.19
$4H_2O$	27.70	27.61	

MEISSNER (*Schw.* **45**, (1825) 104).

β) Saures. 1. $Ca(H_5C_4O_6)_2$. — Findet sich in den Früchten von Rhus typhinum. JOHN (*Chem. Schriften* 4, 175). — Fügt man zu wss. $Ca(OH)_2$ soviel $H_4C_4O_6$, daß der entstehende Nd. wieder in Lsg. geht und läßt diese Lsg. stehen, so kristallisiert die neutrale Verb.; dampft man dagegen sogleich ein, so erhält man das saure Salz in Kristallen. DULK (*Schw.* **64**, (1832) 180, 193). Prismen mit einer Pyramide mit den Kantenwinkeln 27° und 107 $^1/_2$°. NEUMANN (*Schw.* **64**, (1832) 206). Die Kristalle sind durchsichtig, röten Lackmus, sind wl. in W.; ihre Lsg. wird durch Alkalikarbonat, H_2SO_4 sowie durch Bleiacetat gefällt, nicht dagegen durch NH_3, $Ba(NO_3)_2$ oder $AgNO_3$. JOHN. Löst sich bei 16° in 140 T., leichter in h. Wasser. DULK. Enthielt 17.44 % CaO; ber. 16.57 %. DULK.

2. $Ca(H_5C_4O_6)_2,2H_6C_4O_6$. — Rhombisch; a : b : c = 0.9606 : 1 : 1.0637. Beobachtete Formen: m{110}, a{100}, q{011}, r{101}. (100) : ($\bar{1}$10) = *92°15'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *93°32'; (101) : ($\bar{1}$01) = 95°50'. Spez. Gew. 1.851. H. EPPLER (*Z. Kryst.* **30**, (1899) 134).

b) *Mesoweinsaures Calcium.* $CaH_4C_4O_6,3H_2O$. — Kristallisiert aus wss. Lsg. in kleinen, kompakten Kristallen, die u. Mk. dem Quadrat sich nähernde, rhombische Flächen zeigen; zuweilen auch in kleinen, durch Pyramidenflächen abgestumpften, vierseitigen Säulen; am schönsten kristallisiert wird es erhalten, wenn man die Lsg. in HCl soweit verdünnt, daß sie durch NH_3 nicht mehr gefällt wird, und sie dann 12 bis 16 Stunden

lang stehen läßt; kristallisiert alsdann in kleinen, stark glänzenden, würfelähnlichen Kristallen. Kekulé u. Anschütz (*Ber.* 14, (1881) 713). — Monoklin holoedrische Kristalle von würfelförmigem Habitus. Mügge, Böhmer u. Sommerfeldt (*N. Jahrb. Miner.* 1899, II, 72; *C.-B.* 1899, II, 246). Triklin; a : b : c = 0.8860 : 1 : 0.9676; α = 90°7'; β = 91°20'; γ = 90°40'. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, q{011}, l{0$\bar{1}$1}, p{110}, n{1$\bar{1}$0}, m{320}. Tafeln nach a. (011) : (100) = *88°22'; (011) : (010) = *45°53'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *88°6'; (0$\bar{1}$1) : (100) = *89°18'; (1$\bar{1}$0) : (010) = *48°51'; (100) : (010) = 89°19½'; (1$\bar{1}$0) : (100) = 41°50'; (110) : (100) = 41°14'; (110) : (010) = 48°5½'; (320) : (100) = 30°24'; (320) : (010) = 58°56'. C. Hintze (*Z. Kryst.* 9, (1884) 555). — In 1500 ccm sd. W. lösen sich nur 2.5 g des Salzes; nach dem Erkalten kristallisiert fast die gesamte Menge, allerdings erst in einigen Tagen, wieder aus. Unl. in Essigsäure; in HCl löslich, jedoch aus der konz. Lsg. durch NH_3 wieder als flockiger Nd. fällbar, der bald kristallinisch wird. — Verliert ein Mol. H_2O im Exsikkator, ein zweites auf dem Wasserbade, das dritte zwischen 100 und 170°.

	Bei 170° getrocknet. Berechnet.	Kekulé u. Anschütz. Gefunden.	
Ca	21.28	21.55	21.75
H	2.13	2.47	2.40
C	25.54	25.41	25.60

Das lufttrockene Salz verlor im Mittel bei 170° 23.71 % H_2O; ber. 22.31 %; es enthielt 16.87 % Ca; ber. 16.53 %. Kekulé u. Anschütz.

F. *Calciumcyanid.* a) *Basisches.* $3CaO,Ca(CN)_2,15H_2O$. — Die wss. Lsg. von $Ca(CN)_2$ zersetzt sich beim Eindampfen weitgehend unter Braunfärbung. Verdunstet man sie jedoch im Vakuum, so erhält man kleine, weiße Nadeln von basischem Cyanid. Dieses wird durch W. zersetzt, indem $Ca(CN)_2$ in Lsg. geht und $Ca(OH)_2$ zurückbleibt. Joannis (*Compt. rend.* 92, (1881) 1418).

		Joannis.
Ca	30.19	29.40
CN	9.81	9.78
$H_2O + O$	60.00	60.82
$3CaO,Ca(CN)_2,15H_2O$	100.00	100.00

b) *Normales.* $Ca(CN)_2$. — *Darstellung.* 1. Wie diejenige des $Ba(CN)_2$. Schulz (*J. prakt. Chem.* 68, (1856) 257). — 2. In wss. Lsg. durch Sättigen von wss. HCN mit $Ca(OH)_2$ und Filtrieren. Das überschüssig gelöst bleibende $Ca(OH)_2$ fällt man durch Einleiten einer angemessenen Menge CO_2, Scheele, oder man fügt zum Filtrat noch soviel HCN, daß eine neutrale Lsg. von $MgSO_4$ oder $MgCl_2$ nicht mehr gefällt wird. Ittner (*Beitr. zur Geschichte der Blausäure, Freiburg u. Constanz* 1809). Schindler (*Mag. Pharm.* 36, 57). — 3. Die Methoden der Darst. von KCN nach Alder (vgl. Bd. II, 1, S. 180) gelten mit den entsprechenden Abänderungen auch für Erdalkalicyanide. — 4. Durch Erhitzen des bei der Darst. von CaN_2C erhaltenen Gemisches dieser Substanz mit Kohle. Cyanid-Gesellschaft (*Z. angew. Chem.* 16, 520; *C.-B.* 1903, II, 225). — 5. Man leitet über CaC_2, welches sich bei Ggw. von Wasserdampf in einem geschlossenen Gefäße befindet, bei Rotglut N (von O befreite Luft). Caro (*D. R.-P.* 88363 (1895); *Z. Elektrochem.* 3, 203; *J. B.* 1896, 475). Die Anwendung von Wasserdampf ist unnötig, wenn man durch absichtlich der Reaktionsmasse beigegebene oder darin erzeugte Oxyde die Aktivierung des N anregt. Caro u. Frank (*D. R.-P.* 92587 (1896); *D. R.-P.* 95660 (1896); *C.-B.* 1898, I, 813). — 6. Ein Verfahren, bei welchem eine glutflüssige Schlacke, welche Erdalkali enthält, durch einen mit Kohle oder Koks gefüllten Schachtofen geführt wird und in einer reduzierenden Atmosphäre zur Wirkung kommt, besitzt u. a. den Vorteil, daß die Cyanidbildung durch das von der Schlacke aus der Asche aufgenommene Fe die Bindung des N sehr erleichtert. Mehner (*D. R.-P.* 151644 (1900); *C.-B.* 1904,

I, 1505). — 7. Die Vergasungsprodukte der Kohle in überhitzten Retorten werden in Kohlenwasserstoffe eingepreßt, welche durch Verbrennen von Oel erhalten wurde und dieses Gasgemisch mit fein verteiltem, glühendem CaO in Berührung gebracht. Hält man hierbei die Temp. zwischen 1220 und 1280°, so bildet sich reichlich $Ca(CN)_2$ neben NH_3 und brennbaren Gasen. WYATT (*Eng. Min. J.* **1895**, 60, 123; *J. B.* **1895**, 550).

Bildungswärme: Ca (fest) + $(CN)_2$ (gasförm.) = $Ca(CN)_2$ (gelöst) + 11534 Kal. — CaO (gelöst) + 2HCN (gelöst) = $Ca(CN)_2$ (gelöst) + 6.44 Kal. JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, (1882) 482; *J. B.* **1881**, 1119). — Würfelförmige Kristalle. SCHULTZ. Die Lsg. wird durch CO_2 gefällt. SCHEELE. Beim Kochen entwickelt sich HCN. SCHEELE, ITTNER. A. fällt aus der wss. Lsg. geringe Mengen von $Ca(OH)_2$. JOANNIS.

G. *Calciumcyanamid.* a) *Basisches.* $CN_2(CaOH)_2,6H_2O$. — Durch längeres Stehenlassen der konz. alkal. Lsg., welche man bei der Darst. von CaN_2C nach MEYER (vgl. unten) erhält. — Nadelförmige, seideglänzende Kristalle. Wl. in W., mit $AgNO_3$ einen braunen, AgO enthaltenden Nd. gebend. MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 425).

	Berechnet.	MEYER. Gefunden.
Ca	30.53	29.98
CN	15.26	15.74

b) *Normales.* CaN_2C. — *Darstellung.* 1. Nach dem Verfahren von CARO u. FRANCK zur Darst. von BaN_2C, vgl. S. 114. — 2. Rohes Melam, erhalten aus den Rückständen der Darst. von Sulfoharnstoff aus NH_4SCN durch starkes Erhitzen, wird mit gepulvertem CaO in einem hessischen Tiegel geglüht und die gesinterte M. mit k. W. unter gutem Umrühren ausgelaugt. MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 425). — 3. Man behandelt CaC_2 bei 800 bis 1000° oder ein Gemisch, welches CaO und Kohle im zur B. von CaC_2 nötigen Mengenverhältnis enthält bei 200°, oder, besonders vorteilhaft, ein Gemisch von CaO mit mehr Kohle oder anderen organischen Substanzen, als zur B. von CaC_2 nötig ist, im Stickstoffstrom (vgl. BaN_2C, S. 114). Im letzteren Falle ist sowohl die Ausbeute am besten, als auch gelingt das Verfahren ohne Anwendung besonderer Sorgfalt. CYANID-GESELLSCHAFT (*D. R.-P.* 150878 (1902); *C.-B.* **1904**, I, 1235). Bei der Behandlung von CaC_2 mit N entsteht, im Gegensatz zum Verhalten des BaC_2, cyanidfreies CaN_2C. Der hierzu notwendige N wird durch Fraktionierung von flüssiger Luft oder auch durch Ueberleiten von Luft über glühende Kupferspäne gewonnen. ERLWEIN (*Z. Elektrochem.* **12**, 551; *C.-B.* **1906**, II, 849). — Die B. von CaN_2C aus CaO, C und N vollzieht sich unter $^1/_{10}$ Atm. CO-Druck bei 1738 bis 1753°. Das CaN_2C entsteht bei dieser Rk. unter intermediärer B. von CaC_2. RUDOLFI (*Z. anorg. Chem.* 54, 170; *C.-B.* **1907**, II, 515). — Nach $CaCO_3 + 3C + N_2 = Ca(CN)_2 + CO_2 + CO$ findet bei 1350 bis 1400° noch keine Rk. statt; Zusatz von $CaCl_2$ leitet jedoch die Rk. ein, derart, daß dieselbe zwar bei 1200 bis 1250° noch nicht verläuft, wenn man nur 10 % $CaCl_2$ zusetzt und bei etwas höherer Temp. und steigendem Zusatz von $CaCl_2$ (bis 30 %) sich nur zum geringen Teil nach obiger Gleichung vollzieht, während in der Hauptsache CaN_2C gebildet wird; bei noch höherer Temp. ist letzteres das ausschließliche Prod. KÜHLING (*Ber.* 40, (1907) 310). — In der gleichen Gruppe des periodischen Systems wird die Bindung des N durch Zusatz der Chloride von niedrigerem Mol.-Gew. mehr beschleunigt als durch Zusatz der gleichen Gewichtsmenge der Chloride von höherem Mol.-Gew. Fluoride, Oxyde, Sulfate und Phosphate haben eine viel weniger günstige Wirkung als Chloride. Daß der Schmp. des Zusatzes allein für die Stärke seiner Wirkung nicht maßgebend ist,

folgt aus der relativ geringen Wirksamkeit eines Gemisches von KCl und LiCl (hiergegen: POLZENIUSZ (*Chem. Ztg.* 31, 958; *C.-B.* 1907, II, 1681). — Die Cyanidbildung wächst dagegen mit steigendem Mol.-Gew. des Zusatzes und ist bei niedrigem Mol.-Gew. gleich Null. — Da die freien Metalle Ca, Mg und Na eine viel schwächere Wirkung haben als ihre Chloride, so ist die Theorie, daß die Wirkung dieser Chloride mit der intermediären B. von Metall zusammenhänge, nicht haltbar. — Die Geschwindigkeit der Druckänderung bei konstantem Volum ist unter vergleichbaren Bedingungen stets dem Druck des N proportional. BREDIG, FRÄNKEL und WILKE (*Z. Elektrochem.* 13, 605; *C.-B.* 1907, II, 1219). — Nach POLZENIUSZ reagieren vielleicht die dissoziierten Anteile des zugesetzten $CaCl_2$ direkt unter B. von Ca_3N_2, während die Cl-Ionen das CaC_2 in $CaCl_2$ und C verwandeln, so daß dann schließlich die Rk. nach: $Ca_3N_2 + 4N + 6C = 3Ca(CN)_2 = 3CaN_2C + 3C$ verlaufen kann. — Die Reaktionsgeschwindigkeit eines Gemisches von CaC_2 mit 10 % $CaCl_2$ beim Ueberleiten von N ist bei 800° schon sehr groß; NaCl beschleunigt weniger stark als $CaCl_2$; ohne beschleunigende Wirkung sind CaO, $CaFl_2$, $CaSO_4$, Zuckerkohle, Seesand und andere Stoffe, welche zur Vergrößerung der reagierenden Oberfläche dienen könnten. BREDIG, FRÄNKEL u. WILKE (*Z. Elektrochem.* 13, 69; *C.-B.* 1907, I, 1095). — Nach FOERSTER u. JACOBY (*Z. Elektrochem.* 13, 101; *C.-B.* 1907, I, 1384) steigt die Geschwindigkeit der Rk. mit wachsendem Zusatz von $CaCl_2$ anfangs stark, dann nur noch wenig. Die Bindungsgeschwindigkeit bei Ersatz des $CaCl_2$ durch $CaFl_2$ ist bei 800° gering, wenn auch merklich; bei 900° ist sie viel größer, erreicht aber bei einem gewissen %-Gehalt ein Maximum. Vielleicht wirken alle Zusätze dadurch, daß sie den Schmp. des CaC_2 erniedrigen und dadurch die B. schützender Deckschichten verhindern. Durch Druckerhöhung wird die Geschwindigkeit der Rk. nur wenig vergrößert. FOERSTER u. JACOBY. — Die gesteigerte N-Aufnahme steht mit der Verflüssigung des Zusatzes in engem Zusammenhang. Trockener N gibt bessere Ausbeuten als feuchter. Die N-Aufnahme verstärkt sich mit der Dauer der Einwirkungszeit. RUDOLFI (*Z. anorg. Chem.* 54, 170; *C.-B.* 1907, II, 515). — Die B. des CaN_2C aus CaC_2 und NH_3 oberhalb 650° erfolgt derart, daß zuerst NH_3 in N und H gespalten wird; alsdann reagiert N nach: $CaC_2 + N_2 = CaN_2C + C$, worauf noch die Rk.: $C + 2NH_3 = (NH_4)CN + H_2$ erfolgt. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.* 35, I, 236; *C.-B.* 1905, I, 1703).

Ungiftig. Das bei der Darst. entstehende Gemisch von CaN_2C und C wird durch Umschmelzen in $Ca(CN)_2$ übergeführt. Im Ackerboden reagiert dies Gemisch nach: $CaN_2C + C + 4H_2O = 2NH_3 + Ca(OH)_2 + 2CO$. Aus dem durch direktes elektrisches Zusammenschmelzen eines Kalkkohlegemisches dargestellten „Kalkstickstoff", welcher 12 bis 14 % N enthält, erhält man ein Dicyandiamid durch Behandeln mit W. nach: $2CaN_2C + 4H_2O = 2Ca(OH)_2 + (CNNH_2)_2$. CYANID-GESELLSCHAFT (*Z. angew. Chem.* 16, 520; *C.-B.* 1903, II, 225). — Bei zehn Minuten langem Erhitzen von CaN_2C in CO auf 1700° werden 75 % zersetzt; unter den Zersetzungsprodukten findet sich CaC_2. RUDOLFI. — Verliert beim Lagern, besonders an feuchter Luft, NH_3; außerdem bildet sich Dicyandiamid, welches sich durch A. extrahieren läßt. PEROTTI (*Att. dei Linc.* [5] 15, I, 48; *C.-B.* 1906, I, 1467). — Beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf wird der gesamte N als NH_3 gewonnen. ERLWEIN. — Beim Einleiten von CO_2 in die wss. Lsg. kristallisiert nach einiger Zeit ein Additionsprodukt gleicher Mol. CaN_2C und CO_2. MEYER.

H. *Carbaminsaures Calcium.* $Ca(O.CO.NH_2)_2$. — Fällt man frisch gelöstes Ammoniumcarbamat mit konz. Lsg. von $CaCl_2$, so erhält man eine in W. lösliche Gallerte. Sind die Lsgg. verd., so entsteht anfangs nur ein unbedeutender Nd., später fällt $CaCO_3$ aus. Da das Carbamat bei Abwesen-

heit von freiem NH_3 auch in der Kälte schnell in Karbonat übergeht, so bleibt die überstehende Fl. nur einige Stunden lang durch Kochen fällbar. Bei Ggw. von freiem NH_3 erfolgt diese Umwandlung langsamer, so daß in ammoniakalischer Lsg. von $CaCl_2$ erst nach acht Stunden mit CO_2 ein Nd. entsteht und erst nach acht Tagen beim Kochen ein reichlicher Nd. ausfällt. Divers (*J. Chem. Soc.* [2] 8, 361; *J. B.* **1870**, 309). Auch Carius (*Ann.* **137**, 108; *J. B.* **1866**, 785) erhielt beim Vermischen von in k. W. frisch gelöstem $NH_4O.CO.NH_2$ mit $CaCl_2$ einen amorphen Nd., welcher sich im Laufe einer halben Stunde in Kalkspatrhomboeder verwandelte, worauf sich das Filtrat beim Kochen nicht mehr trübte. Fresenius (*Z. anal. Chem.* 5, 311; *J. B.* **1866**, 786) erhielt auf die gleiche Weise keine Fällung, wenn die Lsg. des Carbamates ganz frisch bereitet war, während es nach einer halben Stunde oder beim Erwärmen einen Nd. erhielt.

Wss. NH_3, welches nur teilweise mit CO_2 gesättigt ist, wird durch $Ca(OH)_2$ oder $CaCl_2$ in der Kälte nur unvollständig gefällt; erst nach zweitägigem Stehen oder beim Erhitzen, ferner auch beim Einleiten weiterer Mengen CO_2 tritt gänzliche Ausfällung als $CaCO_3$ ein. Vogel (*Ann. Chim.* 89, (1814) 128; *Schw.* **33**, (1821) 204). Es bildet sich nämlich anfangs $NH_4O.CO.NH_2$, welches erst nach seiner Umwandlung in $(NH_4)_2CO_3$ mit Ca-Verbb. eine Fällung gibt. Kolbe (*Handwörterb. Suppl.* 157); Fresenius (*Z. anal. Chem.* 2, 49; *J. B.* **1863**, 666). Daher trübt sich auch eine Mischung von 1 Vol. mit NH_3 gesättigtem $CaCl_2$ und 2 Vol. mit CO_2 gesättigtem W. erst nach einer Viertelstunde und scheidet selbst nach zwanzigstündigem Stehen beim Erhitzen noch $CaCO_3$ aus; ebenso bleibt eine verd. NH_3-haltige Lsg. von $CaCl_2$ beim Einleiten von CO_2 fünf Minuten lang klar, trübt sich dann allerdings unter Abscheidung von $CaCO_3$, hält aber einen Teil davon noch $^5/_4$ Stunden lang in Lsg. Um sämtliches CO_2 in Form von $CaCO_3$ zur Abscheidung zu bringen muß man die verd. Lsg. eine Stunde lang im Wasserbade erhitzen, die konz. Lsg. aber kochen. Fresenius, auch Carius.

J. $Ca(NO)_2,Ca(C_2H_3O_2)_2,2CH_3CO_2H,4H_2O$ (*Calciumacetohypazotit*). — $Ca(NO)_2$ löst sich in 30 %-iger Essigsäure ohne Gasentwicklung. Sättigt man die Lsg. mit $Ca(NO)_2$, am besten bei 50°, Divers (*J. Chem. Soc.* **75**, (1899) 118), so kristallisieren weiße, längliche Nadeln, welche sich schnell vermehren. Dieselben werden abgesaugt und zwischen Papier getrocknet. — Kurze Prismen, Divers. Einige Tage beständig, zersetzt sich allmählich unter Entwicklung von Gasen und Verlust von Wasser. Es hinterbleibt normales Natriumacetat. Löst sich in W.; die Lsg. reagiert gegen Lackmus neutral. — Die Mol.-Gew.-Bestimmung in wss. Lsg. führte zu keinen ganz sicheren Resultaten. Maquenne (*Ann. Chim. Phys.* [6] 18, (1889) 564; auch *Compt. rend.* **108**, (1889) 1303).

	Berechnet.	Maquenne. Gefunden.
Ca	17.77	17.72
H	4.89	4.89
N	6.22	6.25
C	21.33	21.27

K. *Calciumsulfokarbonat.* *Basisches.* a) $3Ca(OH)_2,CaCS_3,7H_2O$. — Durch Erhitzen von CS_2 mit Kalkmilch auf 50° erhält man eine rote Fl., darauf rote Kristalle, welche sich in W. und A. lösen und durch Kochen mit W. unter Abscheidung von $Ca(OH)_2$, später auch von $CaCO_3$ und H_2S zersetzt werden. Sestini (*Ber.* 5, 327; *J. B.* **1871**, 262).

b) $2Ca(OH)_2,CaCS_3$. α) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Entsteht als orangegelber Nd. beim Schütteln von Kalkmilch mit CS_2. Wl. in k. W., wird durch sd. W. zersetzt. Säuren scheiden H_2CS_3 in Form von Oeltropfen ab. Unl. in CS_2 und in Alkohol. Walker (*Chem. N.* **30**, 28; *C.-B.* **1874**, 594).

β) *Mit* 10 *Mol.* H_2O. — Man leitet durch eine wss. Lsg. von $Ca(SH)_2$ so lange H, bis sich reichlich Kristalle von $Ca(SH)(OH)$ ausgeschieden haben; hierauf läßt man den H vor seinem Eintreten in die Lsg. durch CS_2 streichen; die Fl. wird anfangs hellgelb, später beginnen die darin suspendierten Kristalle sich aufzulösen. Nach einiger Zeit erstarrt fast die ganze M. unter Ausscheidung einer gelben, kristallinischen Substanz; während des ganzen Prozesses entwickelt sich H_2S. Nach möglichster

Entfernung der Mutterlauge zweimal mit W. zu waschen und dann im Vakuum zu trocknen. VELEY (*J. Chem. Soc.* **47**, (1885) 486).

		VELEY.
Ca	25.20	25.14
S	20.17	22.31
C	2.52	2.75
H_2O	45.38	44.04
O (Diff.)	6.73	5.76
$2Ca(OH)_2.CaCS_3.10H_2O$	100.00	100.00

c) $Ca(OH)_2.CaCS_3.7H_2O$. — In eine Mischung von CaS mit wenig W. wird H eingeleitet, der mit Dämpfen von CS_2 gesättigt ist. Die überstehende Fl. färbt sich hierbei rot: sie wird innerhalb einer Atmosphäre von H_2S abgehebert und im Vakuum eingedunstet. Nach einigen Tagen kristallisieren rote, prismatische Nadeln, welche von der Mutterlauge möglichst befreit und im Vakuum völlig getrocknet werden. — Aeußerst zerfließlich: verliert an der Luft die rote Farbe, wird gelb und weniger löslich in Wasser. Die wss. Lsg. gibt mit HCl ein rotes Oel; mit Lsgg. von Schwermetallsalzen reagiert sie wie diejenige von $CaCS_3$. VELEY.

Durch Digestion von CaS mit W. und überschüssigem CS_2 bei 30° erhielt bereits BERZELIUS eine dunkelrote Lsg., in welcher er $CaCS_3$ zu vermuten scheint. Diese gab beim Eindunsten im Vakuum eine gelbbraune, kristallinische, bei völligem Eintrocknen citronengelbe M., welche an der Luft wieder W. anzieht und dabei braungelb wird. Ll. in W. und A.; W. hinterläßt jedoch ein rotgelbes, basisches Salz, welches schwach pfefferartig schmeckt und sich bereits anfangs bildet, wenn kein Ueberschuß an CS_2 angewandt wird. Die wss. Lsg. zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von $CaCO_3$. BERZELIUS.

		VELEY.
Ca	22.99	22.68
S	27.58	27.77
C	3.42	3.65
H_2O	41.42	41.90
O	4.59	
$Ca(OH)_2.CaCS_3.7H_2O$	100.00	

L. *Calciumrhodanid.* $Ca(SCN)_2.3H_2O$. — Wird dargestellt wie $Ba(SCN)_2$, vgl. S. 115. PORRET. — Gaskalk wird mit W. methodisch ausgelaugt und, ev. nach Behandlung mit CO_2, die Lsg. bei höherer Temp. eingedampft und stark konzentriert. Hierbei zersetzt sich vorhandenes CaS_2O_3 und $CaSO_3$ unter Abscheidung von S, während $Ca(SCN)_2$ unverändert bleibt und mit k. W. ausgezogen werden kann. TCHERNIAC (*D. R.-P.* 145747 (1902); *C.-B.* **1903**, II, 1096). — Kristallisiert aus der alkoholischen Lsg. in Nadeln. PORRET. Beim Verdunsten der wss. Lsg. über konz. H_2SO_4 erhält man undeutlich ausgebildete Kristalle, welche bei längerem Aufbewahren über konz. H_2SO_4 verwittern, bei 160° bis 170° noch nicht völlig wasserfrei werden, sich aber bei dieser Temp. bereits zu zersetzen beginnen. Bei stärkerem Erhitzen verhalten sie sich wie $Ba(SCN)_2$, vgl. dieses. MEITZENDORFF (*Pogg.* **56**, (1842) 63). — Beim Erhitzen im H-Strome auf 600° entstehen weiße Dämpfe und nur Spuren von HCN und H_2S, während der Rückstand fast völlig aus CaS besteht. CONROY, HESLOP u. SHORES (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, 320; *C.-B.* **1901**, I, 1279). — Zerfließlich, sll. in W. und Alkohol. MEITZENDORFF. Enthielt 18.29 % Ca: ber. 19.05 %.

M. *Calciumchlorid-Calciumkarbonat.* $CaCl_2.2CaCO_3.6H_2O$. — Scheidet sich aus höchst konz., mit wenig wss. NH_3 versetzten Lsgg. von $CaCl_2$ beim Stehen an CO_2-haltiger Luft ab. Vermehrt man künstlich den CO_2-Gehalt der Luft oder leitet man CO_2 in die Lsgg. oder versetzt man sie mit geringen Mengen von Ammoniumkarbonat oder Na_2CO_3, so erhält man die Verb. in Form mikroskopischer Blätter oder Tafeln, welche aber mit

$CaCO_3$ verunreinigt sind oder sich in dieses verwandeln. — Mit bloßem Auge sandartiges Pulver, u. Mk. Kristalle des rhombischen oder monoklinen Systems. — Die mit W. anfangs entstehende Lsg. zersetzt sich sogleich unter Abscheidung von $CaCO_3$, welches hierbei aus Kugeln bestehende, lockere Gerippe bildet, die Form und Größe der ursprünglichen Kristalle beibehalten. Die entwässerte Verb. hinterläßt beim Behandeln mit W. $CaCO_3$, während das $CaCl_2$ in Lsg. geht. FRITZSCHE (*J. prakt. Chem.* **83**, 213; *J. B.* **1861**, 183; *J. prakt. Chem.* **93**, (1866) 347). — Gleiche Mol. $CaCl_2$ und $CaCO_3$ schmelzen bei Rotglut sehr leicht zusammen; bei Weißglut entweicht aus dem Gemisch CO_2, wobei Erstarrung eintritt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **38**, (1828) 253).

			FRITZSCHE. 1)	2)	3)
$CaCl_2$	110.9	26.49	25.86	26.95	25.95
$2CaCO_3$	200	47.78	47.47	47.01	47.85
$6H_2O$	108	25.73	26.67	26.04	26.20
$CaCl_2,2CaCO_3,6H_2O$	418.9	100.00	100.00	100.00	100.00

1) und 2) waren gelegentlich erhaltene Salze, deren Gehalt an unl. Beimengungen in Abzug gebracht ist.

N. *Calciumchlorid-Calciumacetat.* $CaCl_2,Ca(CH_3CO_2)_2,10H_2O$. — Die wss. Lsg. gleicher Mol. der Komponenten liefert bei langsamem Verdunsten große, luftbeständige Kristalle, welche bei gelindem Erwärmen verwittern und bei 100° unter Beibehaltung ihrer Gestalt vollständig wasserfrei werden. FRITZSCHE (*Pogg.* **28**, (1833) 123). Monoklin. a : b = 0.856 : 1; β = 116°59'. Beobachtete Formen: p {110}, n {126}, b {018}, c {001}. Prismatisch nach p, vorherrschend b. (110) : (1$\bar{1}$0) = *74°45'; (1$\bar{1}$0) : (001) = *68°52'; (120) : (1$\bar{2}$0) = 113°30'; (112) : (001) = 75°36'. RAMMELSBERG (*Handb.* II, **1882**, 100).

	Ber. in 2 g Sbst.	Gef. in 2 g Sbst. von FRITZSCHE.
$CaCl_2$	0.500 g	0.495 g
$Ca(CH_3CO_2)_2$	0.711 g	0.708 g
$10H_2O$	0.789 g	0.797 g
$CaCl_2,Ca(CH_3CO_2)_2,10H_2O$	2.000 g	2.000 g

O. *Calciumchlorid-Calciumoxalat.* a) $CaCl_2,CaC_2O_4,7H_2O$. — Die konz. Lsg. von CaC_2O_4 in w. konz. HCl liefert beim Erkalten Kristalle, die so oft zwischen Papier abgepreßt werden, bis sie nicht mehr sauer reagieren. — Luftbeständig. Verliert im trockenen Luftstrome bei 100° 23.9, bei 130° 34.35 % (5 Mol.) H_2O. Hierauf verliert es bei 130° bis 200° nur Spuren von H_2O, dann bei allmählichem Erhitzen von 200° auf 250°, bis kein weiterer Gewichtsverlust mehr eintritt, im ganzen 34.22 % (7 Mol.) H_2O. Die Kristalle werden hierbei undurchsichtig, nehmen aber an der Luft wieder W. auf, ohne zu zerfließen und lösen sich in HCl ohne Aufbrausen; die Erhitzung hatte also keine Zers. bewirkt. Bei der Behandlung mit selbst sehr wenig W. zerfallen die Kristalle jedoch sofort, indem $CaCl_2$ in Lsg. geht und CaC_2O_4 ausfällt. FRITZSCHE (*Pogg.* **28**, (1833) 121). — SOUCHAY u. LENSSEN konnten diese Verb. nicht erhalten, vgl. b).

	Ber. in 2.563 g Sbst.	FRITZSCHE. Gef. in 2.563 g Sbst.
$CaCl_2$	0.780	0.778
CaC_2O_4	0.903	0.904
$7H_2O$	0.880	0.881
$CaCl_2,CaC_2O_4,7H_2O$	2.563	2.563

b) $CaCl_2,4CaC_2O_4,24H_2O$. — Trägt man CaC_2O_4 in auf 100° erwärmte HCl, D. 1.20 ein, so scheidet sich beim Erkalten eine schuppige Kristallmasse aus, welche nach dem Abpressen die Zus. b) besitzt. Zerfällt bei Berührung mit W. sofort in die Komponenten. SOUCHAY u. LENSSEN (*Ann.* **100**, (1856) 317).

			Souchay u. Lenssen.		
$CaCl_2$	111	10.52		9.51	10.91
$4CaC_2O_4$	512	48.53	47.93	50.98	48.75
$24H_2O$	432	40.95			
$CaCl_2,4CaC_2O_4,24H_2O$	1055	100.00			

P. *Calciumchlorid-Pyridin.* $CaCl_2,3C_5H_5N$. — Wasserfreies $CaCl_2$ nimmt unter bedeutender Erhitzung und Volumvergrößerung, sowie unter Zerfall in ein lockeres Pulver drei Mol. C_5H_5N auf. Das abgepreßte Salz zersetzt sich an der Luft schnell unter Verlust von Pyridin. Lang (*Ber.* 21, (1888) 1587).

	Berechnet.	Lang. Gefunden.
Cl	20.4	22.1
C_5H_5N	68.1	66.3

Q. *Calciumchlorid-Anilin.* $CaCl_2,2C_6H_5NH_2$. — Aus der Lsg. der Komponenten in Alkohol. Lange, dicke, farblose Prismen, ll. in W. und Alkohol. Leeds (*J. Am. Chem. Soc.* **3**, 112; *J. B.* 1882, 500; *Ber.* **15**, (1882) 1765 (Ref.))

R. *Calciumchlorid-Phenylhydrazin.* $CaCl_2,2C_6H_5.N_2H_3$. — Man fügt zu einer 15 %igen Lsg. von $CaCl_2$ in A. die ber. Menge $C_6H_5.N_2H_3$. Der sich reichlich bildende Nd. löst sich beim Kochen wieder vollständig. Filtriert man dann in der Hitze, so erhält man beim Abkühlen die Verb. in rhombischen Tafeln. — Sll. in W., jedoch nicht zerfließlich. Löslich in A., besonders in der Hitze. Unl. in wasserfreiem Aether. Zersetzt sich bei 100° noch nicht. Moitessier (*Compt. rend.* **127**, (1898) 722).

S. *Calciumchlorid-Thiocarbamid.* $CaCl_2,5CS(NH_2)_2,6H_2O$. — Kristallisiert aus der Lsg. von einem Mol. $CaCl_2,6H_2O$ und einem Mol. $CS(NH_2)_2$ in absol. Alkohol. — Lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Wird durch W. in die Komponenten gespalten und läßt sich daher nicht umkristallisieren. Die Leitfähigkeitswerte sprechen für Nichtexistenz eines Komplexes in wss. Lsg. und sehr geringe Komplexität in alkoholischer Lsg. Rosenheim u. V. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 26).

	Berechnet.	Rosenheim u. V. J. Meyer. Gefunden.	
Ca	6.69	6.46	6.20
Cl	11.82	11.56	11.45
N	23.40	23.72	23.93
H	5.39	5.99	
C	10.00	9.33	

T. *Calciumbromid-Phenylhydrazin.* $CaBr_2,4C_6H_5.N_2H_3,3H_2O$. — Man löst $CaBr_2$ im gleichen Gewicht W., fügt die ber. Menge $C_6H_5.N_2H_3$ hinzu und verdunstet an trockener Luft. Mit Ae. zu waschen. — Zersetzt sich bei 100°. Sll. in W., nicht zerfließlich; löslich in A., unl. in Ae. und C_6H_6; sd. C_6H_6 entzieht $C_6H_5.N_2H_3$. Moitessier (*Compt. rend.* **127**, (1898) 722).

	Berechnet.	Moitessier. Gefunden.
Ca	5.83	5.82
Br	23.30	23.31
$C_6H_5.N_2H_3$	63	63.5

U. *Calciumjodid-Anilin.* $CaJ_2,2C_6H_5NH_2$. — Analog der Verb. Q). Leeds.

V. *Calciumkarbonophosphat.* $2CaHPO_4,2CO_2,CaH_2(CO_3)_2$. — Soll durch Einw. von CO_2 unter Druck auf $Ca_3(PO_4)_2$ bei Ggw. von W. entstehen, jedoch nur in Lsg. beständig sein. Barillé (*Compt. rend.* **137**, (1903) 566).

W. $3Ca_3(PO_4)_2,CaCO_3$. — Das natürlich vorkommende Mineral, der *Podolit*, entspricht dem Apatit. Kristallinisch, scheinbar hexagonal. D. 3.077. Enthielt 51.31 % CaO, 36.44 % P_2O_5, 0.46 % Al_2O_3, 1.73 % Fe_2O_3, 0.45 % K_2O, 0.66 % Na_2O, 4.18 % CO_2, 0.26 % Fl, 4.87 % SiO_2 und 0.56 % organ. Substanz; Summe 100.92 %. Tschirwinski (*Zentralbl. f.*

Miner. u. Geol. 1907, 279; *C.-B.* 1907, I, 1753). — Mit 3 Mol. H_2O findet sich die Verb. als *Kollophan* in Form dünner, amorpher Schalen in Sombreroguano, enthält jedoch Calcit eingesprengt. Sandberger (*J. prakt. Chem.* [2] 2, 127; *J. B.* 1870, 1319). — Eine ähnliche Zus. zeigt auch der *Pseudoapatit*, Rammelsberg (*Pogg.* 85, 297; *J. B.* 1852, 888). — Auch durch wiederholtes Kochen von $Ca_3(PO_4)_2$ mit $CaCO_3$ erhält man eine Verb. dieser Komponenten. H. Rose (*Pogg.* 95, (1855) 437).

Nach Aeby (*J. prakt. Chem.* [2] 5, (1872) 308; 6, (1872) 169; 7, (1873) 37; 10, (1874) 408; gegen Wibel, *J. prakt. Chem.* [2] 9, (1874) 113; *Ber.* 7, (1874) 555; *J. prakt. Chem.* [2] 9, (1874) 469) bestehen auch die Knochen, das Elfenbein und der Zahnschmelz aus derartigen Karbonatophosphaten. Aeby unterscheidet a) eine Verb. $3Ca_3(PO_4)_2,CaCO_3$, welche, vielleicht noch wasserhaltig, neben beigemengtem $CaCO_3$ die Mineralsubstanz der Knochen bildet. — b) Eine zweite Verb., in welcher die Hälfte des $CaCO_3$ durch $Ca(OH)_2$ ersetzt ist und welche außerdem noch Kristallwasser enthält, gemäß der Formel $6Ca_3(PO_4)_2,CaCO_3,Ca(OH)_2,4H_2O$. Diese bildet die Mineralsubstanz des frischen und fossilen Elfenbeins. — c) Die Substanz des Zahnschmelzes, welche aus $Ca_3(PO_4)_2$ besteht. — Trocknet man die Sbst. a) und b), z. B. Pfahlbauknochen oder fossiles Elfenbein, welche schon alle Spuren von organischer Sbst. verloren haben, über konz. H_2SO_4 und erhitzt dann auf 200° bis zur Gewichtskonstanz, wobei W. entweicht, so erwärmt sich der Rückstand beim Befeuchten mit W. und nimmt dann über konz. H_2SO_4 das Gewicht wieder an, welches er vor dem Erhitzen besessen hatte. Dieses Verhalten soll nach Aeby das Vorhandensein von Kristallwasser erweisen. Erhitzt man hierauf den bei 200° getrockneten Rückstand weiter, so entweichen zwischen 250 und 450° H_2O und CO_2. Da diese Zers. bei Tempp. eintritt, bei welchen die einzelnen Komponenten noch unverändert bleiben, so folgert Aeby, daß das CO_2 in Form eines „phosphorkohlensauren Salzes" vorhanden gewesen sei und daß es in dieser Form leichter entweiche. Glüht man weiter, bis auch das beigemengte $CaCO_3$ zersetzt ist und befeuchtet den Rückstand mit wss. Ammoniumkarbonat, so wird das CO_2 wieder aufgenommen, welches dieses beigemengte $CaCO_3$ verloren hatte, nicht aber das andere und ebensowenig das zwischen 250 und 450° entwichene H_2O. Abgesehen von Kristallwasser, welches auch jetzt noch wieder aufgenommen wird, besteht der Rückstand, sowohl derjenige aus Knochen wie auch derjenige, welcher durch Glühen von fossilem Elfenbein erhalten wurde aus $3Ca_3(PO_4)_2,CaO$; diese Verb. vgl. S. 291. — Das verschiedene Verhalten und damit die verschiedene Konstitution der Phosphate a) und b) einerseits und des Zahnschmelzes andererseits zeigt sich beim Liegen in der Erde. Hierbei nehmen a) und b), nicht aber der Zahnschmelz Fl auf, welches das mit dem Phosphat verbundene Karbonat in $CaFl_2$ verwandelt. Gelöstes $FeCO_3$ färbt Zahnschmelz tief schwarzblau, während sich das Zahnbein und die Knochen damit nicht zersetzen. Aeby.

Calcium und Kalium.

Uebersicht: A. *Kaliumcalciumnitrit.* $KNO_2,Ca(NO_2)_2,H_2O$, S. 348. — B. *Kaliumcalciumsulfat.* a) $K_2SO_4,5CaSO_4,H_2O$, S. 349. — b) $K_2SO_4,CaSO_4,H_2O$, S. 349. — C. *Kaliumcalciumthiosulfat.* $3K_2S_2O_3,CaS_2O_3,5H_2O$, S. 351. — D. *Ammoniumkaliumcalciumsulfat.* $(NH_4)KSO_4,CaSO_4$,aq., S. 352. — E. *Kaliumcalciumorthophosphat.* a) Normales. $KCaPO_4$, S. 352. — b) Saures. $KCa_2H(PO_4)_2$ und $K_2H_2Ca(PO_4)_2$, S. 352. — F. *Kaliumcalciumpyrophosphat.* $K_2CaP_2O_7$, S. 352. — G. *Kaliumcalciumdimetaphosphat.* $K_2Ca(P_2O_6)_2,4H_2O$, S. 353. — H. *Kaliumcalciumkarbonat.* a) $K_2Ca(CO_3)_2$, S. 353. — b) $3K_2CO_3,2CaCO_3,6H_2O$, S. 353. — J. *Kaliumcalciumtartrat.* a) Basisches, S. 353. — b) Normales. α) $K_2Ca(H_4C_4O_6)_2$, S. 353. — β) Mit größerem Gehalt an $K_2H_4C_4O_6$, S. 353. — c) Saures. $KH_5C_4O_6,CaH_4C_4O_6$, S. 354.

A. *Kaliumcalciumnitrit.* $KNO_2,Ca(NO_2)_2,3H_2O$. — Wie die analoge Baryumverbindung, vgl. S. 116. Zerfließlich. Lang. Große, farblose, nach der Hauptachse verlängerte rhombische Prismen. Topsöe (*Ber. Wien. Akad.* [2] 73, (1875) 112). Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.646 : 1 : 0.642. Prismen m{110}, tafelförmig nach a{100}, mit b{010}, q{011}, r{101}, o{111}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 65°46′; (111) : (100) = *50°6′; (111) : (010) = 65°30′; (111) : (110) = 40°12′; (101) : (100) = 45°10′; (011) : (010) = 57°17′. Sehr vollkommen spaltbar nach b. Topsöe. Groth (*Chem. Kryst.* II, 1908, 45, 113). — Das W. entweicht vollständig bei 100°. Ahlen.

		Ahlen.
K	14.42	13.90
Ca	14.76	15.64
$3NO_2$	50.92	
$3H_2O$	19.90	18.25
$KNO_2,Ca(NO_2)_2,3H_2O$	100.00	

B. *Kaliumcalciumsulfat.* a) $K_2SO_4,5CaSO_4,H_2O$. — 20 g gefälltes $CaSO_4$, $2H_2O$ werden ein bis zwei Tage lang mit 160 g einer fünfprozentigen Lsg. von K_2SO_4 bei 100° behandelt. Die entstehenden Kristalle kann man vergrößern, wenn man zu der Mutterlauge im berechneten Verhältnis K_2SO_4 und $CaSO_4$ hinzufügt. Als Mutterlauge läßt sich, wenn die B. bei 83° erfolgen soll, eine Lsg. von 5.6 Mol. K_2SO_4 in 1000 Mol. H_2O benutzen; in dieser Lsg. verwandelt sich auch Syngenit in die Verb. $K_2SO_4,5CaSO_4,H_2O$. — Man saugt ab, wäscht ganz kurz mit W., dann mit A. von 50 %, schließlich mit reinem Alkohol. — Von gipsähnlicher Form, jedoch mit spitzeren Endwinkeln. Wird durch W. zersetzt unter B. von Gips, bei gewöhnlicher Temp. allerdings nur langsam. VAN'T HOFF u. GEIGER (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 935). — Die untere Bildungstemperatur aus Syngenit und Gips liegt bei 31.8°. Die Tension beträgt bei dieser Temp. 0.28 mm Hg. Die Tension bei anderen Tempp. läßt sich berechnen nach der Gleichung: $\log p_s - \log p_w = B - \frac{A}{T}$, worin $A = 315.7$, $B = 1.0325$. Daraus geht hervor, daß sich die Verb. auch in den Salzlagern bei 25° bilden kann zwischen Syngenit und Gips, da sämtliche Lsgg., deren Tension in Berührung mit Syngenit und Gips bei 25° gemessen wurde, eine geringere Tension besitzen als die nach obiger Formel zu 22 mm berechenbare. Diagramm der Paragenese bei 25° im Original. VAN'T HOFF, VOERMAN u. BLASDALE (*Ber. Berl. Akad.* **1905**, 305). Ausführliche Diskussion der Existenzbedingungen usw. VAN'T HOFF (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 244).

		VAN'T HOFF u. GEIGER.
K	8.97	9.2
Ca	22.96	23.0
SO_4	66.01	65.2
H_2O	2.06	2.1
$K_2SO_4,5CaSO_4,H_2O$	100.00	99.5

b) $K_2SO_4,CaSO_4,H_2O$. — *Mineralisch als Syngenit oder Kaluszit.* — Wurde gelegentlich bei der Darst. von Weinsäure erhalten. PHILLIPS (*Chem. Soc. Quart. J.* **3**, 348; *J. B.* **1850**, 298). — α) *Darstellung und Bildung.* — Man löst 120 g K_2SO_4 in 1000 g H_2O und fügt eine Lsg. von 20 g $CaCl_2$ (wasserfrei) in 100 g H_2O hinzu. Der sich anfangs bildende Gips verwandelt sich alsbald in Syngenit. VAN'T HOFF u. WILSON (*Ber. Berl. Akad.* **1900**, 1142). In sehr reinem Zustande auch, wenn man in konz. Lsg. von $CaSO_4$ soviel K_2SO_4 auflöst, als sich in der dieser Lsg. gleichen Menge W. lösen würde; die Kristallisation beginnt sehr bald. Auch aus der Mutterlauge läßt sich noch die gleiche Verb. erhalten. FASSBENDER (*Ber.* **9**, (1876) 1858). — Man kocht eine konz. Lsg. von K_2SO_4 mit festem $CaSO_4$ und einigen Tropfen H_2SO_4, läßt absitzen und ein bis zwei Tage lang stehen, wobei sich das $CaSO_4$-Pulver in wohlausgebildete Prismen der Doppelverbindung verwandelt. Die Umwandlung findet auch beim Zusammenbringen von $CaSO_4$ mit konz. wss. K_2SO_4 ohne Ggw. von H_2SO_4 unter beträchtlicher Volumvermehrung statt. Daß sich in letzterem Falle, wie DITTE angibt, eine Verb. mit 1.5 Mol. H_2O bildet, wird von späteren Autoren bestritten. DITTE (*Compt. rend.* **84**, (1877) 86). Auch HANNAY (*J. Chem. Soc.* **32**, (1877) 399) gibt an, die Verb. mit 1.5 Mol. H_2O erhalten zu haben, als er $CaSO_4$ enthaltende K_2SO_4-Lsg. in der Siedehitze eindampfte und das ausfallende K_2SO_4 mit W. auswusch; schon aus der Angabe, daß der so erhaltene, weiße, specksteinähnliche Körper sich durch Kochen mit W. nicht zersetzen soll, geht hervor, daß hier ein Irrtum vorliegen muß. HANNAY fand 40.82 % $CaSO_4$, 7.92 % H_2O und ber. 40.35 % $CaSO_4$ und 8.01 % H_2O. Der Syngenit entsteht ganz allgemein bei längerem Zusammenbleiben der beiden Bestandteile, entweder in Form wss. Lsg., H. ROSE (*Pogg.* **93**, 594; *J. B.* **1854**, 292), oder beim Uebergießen von Gipskristallen, gebranntem Gips oder Anhydrit mit einer konz. Lsg. von K_2SO_4. STRUVE (*Z. Chem.*

[2] 5, 324; *J. B.* 1869, 255). Das Erstarren von $CaSO_4$ beim Verrühren mit Lsgg. von Kaliumverbb. wurde zuerst von Emmet (*N. Edinb. Phil. J.* 15, 69; *J. Pharm.* 19, 685) beobachtet. Vgl. auch Schott (*Dingl.* 196, 357; *Wagners Jahresber.* 1870, 342). Ungebranntes $CaSO_4$ erstarrt, wenn es mit der äquivalenten Menge oder sogar nur mit $^1/_{10}$ derselben an K_2SO_4 und H_2O zu einem Brei angerührt wird; das Gemenge gleicher Mol. liefert beim Anrühren mit der gleichen Menge W. Mischungen, welche sich kaum noch ausgießen lassen. Gebranntes $CaSO_4$ mit sd. gesättigtem K_2SO_4 oder mit 1 bis 2 T. k. gesättigtem K_2SO_4 gesteht augenblicklich; mit drei bis sechs T. gesteht es ebenfalls noch, doch langsamer. Die Güsse krümmen sich beim Trocknen, sind perl- oder atlasglänzend und um so lockerer, je größer die Menge des K_2SO_4 ist. Schott. — Zur Darst. von Kristallen setzt man zu einer k. gesättigten Lsg. von K_2SO_4 so viel fein zerriebenes Marienglas, daß die Mischung eine dünne Milch bildet, schüttelt einige Male um und filtriert. Das klare Filtrat scheidet bald zarte, lockere Nadeln aus, die nach dem Abtropfen mit möglichst wenig W. gewaschen werden; durch Einengen erhält man noch mehr von dieser Verb., bis schließlich eine calciumfreie Mutterlauge bleibt, welche nur K_2SO_4 enthält. Schott. — Es ist nicht nötig, von K_2SO_4 auszugehen. Auch andere Kaliumverbb. liefern, indem gleichzeitig Umsetzung eintritt, Syngenit. Ferner läßt sich dieses Mineral in Lsg. anderer Kaliumverbb. mit Hilfe von K_2SO_4 und $CaSO_4$ erhalten. Konz. Lsgg. von KCl, KBr oder KJ verwandeln Gipskristalle allmählich in diese Verb.; in der konz. wss. Lsg. von KNO_3 löst sich Gips und scheidet dann Syngenit aus. Struve. Bringt man K_2SO_4 und $CaCl_2$ in eine Lsg. von KCl, so bildet sich z. T. das Doppelsalz in dünnen Nadeln, und zwar ist der Calciumgehalt der Lsg. um so geringer, je mehr K_2SO_4 zugegen ist. So vermag eine Lsg. von 120 g KCl im l bei 24° neben 24.6 g SO_3 nur 0.3 g CaO in Lsg. zu halten; neben 2.5 g SO_3 vermag ihr Gehalt an CaO jedoch auf 7.3 g zu steigen. Trägt man überschüssigen Gips in Lsgg. von KCl ein, so geht er bei Gehalten bis zu 24 g KCl als solcher in Lsg.; bei höheren Konzentrationen des KCl steigt die Menge des CaO im Verhältnis zu derjenigen des SO_3 und bei 360 g KCl im l beträgt sie 10.6 g CaO auf 1.0 g SO_3. Aehnlich verhält sich Gips in Lsg. von KBr und KJ. Ditte (*Compt. rend.* 126, 694; *C.-B.* 1898, I, 981). Ungebranntes $CaSO_4$ erhärtet auch unter Syngenitbildung mit Lsgg. von K_2CO_3 oder $KHCO_3$, ebenso beim Anrühren mit Kaliumsilikat und Kaliumnatriumtartrat. Emmet. — Ueber Kristallisation aus Lsgg. von $CaH_2(CO_3)_2$ und K_2SO_4 vgl. $CaH_2(CO_3)_2$, S. 336. — Die gleiche Verb. erhält man bei langsamem Zusammenbringen von Gips mit Kaliumaluminat. Becquerel (*Compt. rend.* 75, (1872) 52). Wirkungslos sind KNO_3 (? vgl. oben) und $KClO_3$. Die Erhärtung erfolgt schneller als diejenige von gebranntem $CaSO_4$ mit Wasser. Emmet. Ueber Uebersättigungserscheinungen bei der Kristallisation: Le Chatelier (*Compt. rend.* 96, (1883) 1057).

β) *Eigenschaften.* — Durchsichtige, flächenreiche Kristalle. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.3699 : 1 : 0.8738; β = 140°0'. An natürlichen Kristallen herrscht {100} stets vor; {110}, {010}, {101}, {10$\bar{1}$}, {001}, {11$\bar{1}$}, {22$\bar{1}$} u. a. (110) : (1$\bar{1}$0) = 73°54 ½; (101) : (100) = 47°48'; (001) : (100) = 76°0'. Lamellare Zwillingsbildung nach {100}. Vollkommen spaltbar nach {100} und {110}, deutlich nach b {010}. Groth (*Chem. Kryst.* II, 1908, 492). Die künstlich dargestellte Verb. bildet eine verfilzte, seidenglänzende Masse. H. Rose. Schott. — $D.^{17.5}$ des Syngenits 2.603. Härte 2.5. v. Zepharovich (*Ber. Wien. Akad.* [1] 67, (1872) 128). — Verliert bei 100° einen Teil, bei höherer Temp. den Rest des Wassers. Struve. Schmilzt bei schwacher Rotglut sehr leicht und gesteht beim Erkalten zu einer amorphen, Rose, kristallinischen Masse. Struve. Ein Gemisch von K_2SO_4 und $CaSO_4$ schmilzt leichter als die einzelnen Verbb. Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 31, (1826) 38).

Durch W. wird der Syngenit zersetzt. Die bei 300° entwässerte Verb. schwillt mit W. zu einer sehr voluminösen M. an; nach dem Schmelzen ist diese Eigenschaft verloren gegangen. Die erhitzte Verb. wird leichter und schneller durch W. zersetzt als die nicht erhitzte. H. Rose. Die Zers. des Syngenits durch W. vollzieht sich nur bis zu einer gewissen Grenzkonzentration an K_2SO_4; bei 25° liegt diese Konzentration bei einem Gehalt von 3.26 Mol. K_2SO_4 auf 1000 Mol. H_2O; diese Lsg. enthält bei Ggw. von

Syngenit noch 0.25 Mol. $CaSO_4$. VAN'T HOFF u. WILSON. — Löslichkeit von $CaSO_4$ in Lsgg. von wechselndem Gehalt an K_2SO_4 bei 25° nach CAMERON u. BREAZEALE (*J. Phys. Chem.* 7, 335; *C.-B.* 1904, II, 501):

g K_2SO_4 im l:	9.85	19.57	30.66	35.79	40.53	96.00
g $CaSO_4$ im l:	1.446	1.485	1.587	1.213	0.970	0.257

Die Löslichkeitskurve besteht aus zwei Teilen: der obere bedeutet die Löslichkeit von $CaSO_4$, der untere bei über 32 g K_2SO_4 diejenige von Syngenit in K_2SO_4-Lsg. Ein Tripelpunkt, bei welchem Syngenit und Gips als feste Phasen vorliegen, wurde experimentell bei 32.47 K_2SO_4 und 1.582 $CaSO_4$ ermittelt, während die Extrapolation nach VAN'T HOFF zu den Zahlen 32.00 bzw. 1.585 führt. Mit Syngenit selbst angestellte Versuche bestätigen dieses Resultat. CAMERON u. BREAZEALE. — Aus älteren Angaben über das Verhalten des Syngenits gegen W. ist folgendes kurz zu erwähnen: Nach ZEPHAROVICH kann man den Syngenit in 400 T. W. vollständig in Lsg. bringen. Nach SCHOTT löst sich derselbe in W. weniger reichlich als in einer Lsg. von K_2SO_4; die k. bereitete Lsg. trübt sich beim Erhitzen noch unter dem Sdp. unter Ausscheidung von $CaSO_4$. Nach DITTE (*Compt. rend.* **79**, (1874) 1254) scheidet gesättigte $CaSO_4$-Lsg. beim Eintragen von K_2SO_4 zuerst Kristalle von Gips ab, bis der Gehalt der Lsg. auf 25 g im l bei 15° gestiegen ist, worauf die Abscheidung des Syngenits beginnt. Die sonstigen ausführlichen Erörterungen und Beobachtungen DITTE's sind nach den heutigen Anschauungen selbstverständlich, wenn man beachtet, daß die Zers. des Syngenits durch W. sich bis zur Herstellung eines gewissen Gleichgewichts vollzieht. EPHR. — Ll. in verd. HCl. PHILLIPS.

Das Existenzgebiet des Syngenits in Lsgg., welche mit NaCl gesättigt sind, und außerdem noch KCl, Na_2SO_4 und die sich aus diesen Komponenten bildenden Salze enthalten, wird (bei 25°) gegeben durch die folgenden Daten:

	Auf 1000 Mol. H_2O Mol.:		
Sättigung an NaCl und	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	Na_2SO_4
NaCl	55.5		
NaCl und KCl	44.5	19.5	
NaCl, KCl und Glaserit	44	20	4.5
NaCl, Na_2SO_4 und Glaserit	44.5	10.5	14.5
NaCl und Na_2SO_4	51		12.5
KCl, Syngenit und Gips	46	19.5	
Na_2SO_4, Syngenit und Glauberit	47	5.5	14
Syngenit, Gips und Glauberit	50	6	4

Bei Ggw. von Mg-Salzen wurde das Existenzgebiet nicht endgültig umgrenzt. VAN'T HOFF u. WILSON. Vgl. besonders auch VAN'T HOFF (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 244).

	Berechnet von DITTE.	H. ROSE.	SCHOTT.	VÖLKER. Syngenit.	ULLIK. Syngenit.	DITTE. Mittel.
K_2O	28.67	29.48	28.95	28.03	28.55	28.28
CaO	17.07	16.59	16.65	16.97	17.12	17.36
$2SO_3$	48.78	47.96	48.49	49.04	48.63	48.76
H_2O	5.49	5.79	5.53	5.81	5.48	5.61
$K_2SO_4,CaSO_4,H_2O$	100.00	99.82	99.62	99.85	99.78	100.01

VATER (*Z. Kryst.* **30**, (1898) 373) fand im Syngenit 24.39% K, 12.13% Ca, 58.72% SO_4, 5.41% H_2O. — ULLICK (*Ber. Wien. Akad.* [1] **67**, (1872) 137). — VÖLKER's Syngenit (*Ann.* **165**, (1873) 358) enthielt noch 0.46% MgO. — H. ROSE erhielt einmal eine Verb. mit 46.04% K_2SO_4, 31.35% $CaSO_4$ und 22.26% H_2O, der Formel $K_2Ca(SO_4)_2,5H_2O$ entsprechend; ber. 43.54% K_2SO_4, 33.97% $CaSO_4$, 22.49% H_2O. — DITTE's angeblich erhaltene Verb. mit 1.5 Mol. H_2O enthielt im Mittel 19.01% K_2O, 22.25% CaO, 48.50% SO_3, 10.55% H_2O; ber. 18.80% K_2O, 22.40% CaO, 48.00% SO_3, 10.80% H_2O.

C. *Kaliumcalciumthiosulfat.* $3K_2S_2O_3,CaS_2O_3,5H_2O$. — Durch Eindampfen der gemischten Lsgg. der Komponenten auf dem Wasserbade. FOCK u. KLÜSS (*Ber.* **24**, (1891) 3016). Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.7010 : 1 : 0.8931;

$\beta = 99°58'$. Beobachtete Formen: m {110}, a {100}, n {210}, l {520}, q {011}, k {012}. (110) : (1̄10) = *60°40'; (011) : (01̄1) = *82°40'; (011) : (100) = *82°32'; (011) : (110) = 50°41'; (011) : (1̄10) = 59°58'; Fock u. Klüss. (210) : (2̄10) = 80°0'; (520) : (100) = 33°55'; (021) : (011) = 17°26'. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 156). Groth (*Chem. Kryst.* II. **1908**, 681).

			Fock u. Klüss.
$3K_2O$	282	37.20	36.23
CaO	56	7.39	7.59
$4S_2O_2$	384	50.66	50.34
$2H_2O$	36	4.75	
$3K_2S_2O_3,CaS_2O_3,5H_2O$	758	100.00	

D. *Ammoniumkaliumcalciumsulfat.* $(NH_4)KSO_4,CaSO_4$, *mit Wasser.* — Eine gesättigte Lösung von $(NH_4)_2SO_4$ wird mit dem gleichen Vol. Wasser verd., darauf mit $CaSO_4,2H_2O$ gesättigt und mit einem geringen Ueberschuß von K_2SO_4 versetzt. Waren die Lsgg. warm, so kristallisiert die Verb. beim Erkalten. — Entsteht auch beim Digerieren von $K_2SO_4,CaSO_4,H_2O$ mit konz. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$, sowie beim Digerieren einer Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ und K_2SO_4 (ersteres in großem Ueberschuß) mit $CaSO_4,2H_2O$. — Wird durch Zusatz konz. Lsgg. von Na_2SO_4, NaCl, $NaNO_3$, NH_4NO_3 oder NH_4Cl unter Abscheidung von $CaSO_4,2H_2O$ zersetzt. Enthielt 6.54 % NH_4, 11.46 % K, 13.03 % Ca und 62.09 % SO_4; als ber. werden nur angegeben: 5.8 % NH_4 und 12.7 % K. Fassbender (*Ber.* **11**, (1878) 1969).

E. *Kaliumcalciumorthophosphat.* — Fügt man Kaliumphosphat zu einer Lsg. von $Ca(OH)_2$ oder kocht man $Ca_3(PO_4)_2$ mit konz. wss. KOH, so erhält man eine l. Doppelverb. mit überwiegendem Kaliumgehalt sowie außerdem eine unl. Doppelverb. Saussure (*N. Gehl.* 2, 698). Berthollet (*N. Gehl.* **3**, 274). — Citratlösliche Alkalicalciumphosphate erhält man durch Schmelzen von 1 Mol. $Ca_3(PO_4)_2$ mit 2 Mol. Alkalisulfat und der zur Reduktion des Sulfates notwendigen Kohle. Unzersetztes Sulfat und das sich während der Rk. bildende Alkalikarbonat werden durch W. entfernt. Hasslacher (*D. R.-P.* 109963 (1898); *C.-B.* **1900**, II. 229).

a) *Normales.* $KCaPO_4$. — 1. Man glüht ein Gemenge gleicher Mol. $Ca_2P_2O_7$ und K_2CO_3 und zieht die Schmelze mit h. W. aus, wobei ein mikrokristallinisches Pulver zurückbleibt. H. Rose (*Pogg.* **77**, 291; *J. B.* **1849**, 232). — 2. Man erhitzt eine innige Mischung von $Ca_2P_2O_7$ mit dem 25-fachen Gewicht K_2SO_4 mehrere Stunden lang auf mehr als 800° und laugt den Rückstand mit h. W. aus. — 3. Man löst in einer Schmelze von K_3PO_4, ev. bei Ggw. von KCl bis zur Sättigung CaO auf, läßt langsam erkalten und laugt mit W. aus. Ouvrard (*Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 306; auch *Compt. rend.* **106**, (1888) 1599). — Weißes Pulver, aus kleinen dendritischen Kristallen bestehend, die z. T. Spuren beginnender Schmelzung zeigen. Grandeau (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 201).

	Berechnet von Ouvrard.	Ouvrard.	Grandeau.		Weber.
K_2O	27.01	26.86	26.96	27.04	25.59
CaO	32.18	32.36	32.09	32.10	32.71
P_2O_5	40.81	40.61	40.73	40.42	39.73
$KCaPO_4$	100.00	99.83	99.78	99.56	98.03

Die Verb. von Weber (bei Rose) enthielt noch 0.66 % CO_2.

b) *Saures.* $KCa_2H(PO_4)_2$ und $K_2H_2Ca(PO_4)_2$. — Entstehen beim Aufschluß von $Ca_3(PO_4)_2$ mit CO_2 (vgl. bei $Ca_3(PO_4)_2$), wenn man die entspr. Menge K_2CO_3 zusetzt. Seybold u. Heeder (*D. R.-P.* 72171 (1892); *J. B.* **1894**, 456).

F. *Kaliumcalciumpyrophosphat.* $K_2CaP_2O_7$. — Man löst in einer Schmelze von KPO_3 oder $K_4P_2O_7$ bis zur Sättigung CaO auf, läßt langsam erkalten und zieht mit W. aus. Vorteilhaft setzt man der Schmelze KCl zu, welches auch in großem Ueberschuß keine B. chlorhaltiger Körper bewirkt. Statt des CaO läßt sich auch $CaSO_4$ verwenden; benutzt man statt dessen $Ca_3(PO_4)_2$, so entsteht Apatit, wenn man mehr Phosphat zusetzt, als sich in der Schmelze klar

auflösen kann. Bei Zusatz von $CaCl_2$ oder $CaFl_2$ können sich gleichfalls halogenhaltige Verbb. bilden. — Bis fünf mm breite und ziemlich dicke Blätter, die sich vom regulären Oktaeder ableiten. D.[20] 2.7. Ll. in verd. Säuren. OUVRARD.

		OUVRARD.	
K_2O	32.19	31.78	31.80
CaO	19.18	19.00	19.40
P_2O_5	48.63	47.86	47.94
$K_2CaP_2O_7$	100.00	98.64	99.14

G. *Kaliumcalciumdimetaphosphat.* $K_2Ca(P_2O_6)_2,4H_2O$. — Der analogen K-Ba-Verbindung (vgl. S. 119) vollkommen entsprechend. GLATZEL (*Dissert. Würzburg* **1880**).

H. *Kaliumcalciumkarbonat.* a) $K_2Ca(CO_3)_2$. — Analog $K_2Ba(CO_3)_2$ (S. 120). Erstarrungspunkt 790°. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **118**, (1894) 416). — Auf nassem Wege durch Zusammenrühren von wenig $Ca(OH)_2$ mit einer ganz konz. k. Lsg. von K_2CO_3 oder beim Digerieren von $CaCO_3$ mit einer höchst konz. Lsg. von K_2CO_3 bei 40 bis 60°. — Schöne, spitze Rhomboeder, stark doppelbrechend, optisch einachsig negativ. BÜTSCHLI (*Verh. naturhist.-med. Ver. Heidelberg* [2] 8, 277; *C.-B.* **1907**, I, 1139). — Verwandelt sich in einer konz. Lsg. von Na_2CO_3 schnell in Gay-Lussit. BÜTSCHLI (*J. prakt. Chem.* [2] **75**, (1907) 556).

b) $3K_2CO_3,2CaCO_3,6H_2O$. — Scheidet sich ab, wenn man eine ganz konz. Lsg. von K_2CO_3 mit einer solchen von $Ca(OH)_2$ versetzt. Entsteht auch innerhalb einiger Stunden, wenn man gallertartiges $CaCO_3$ in eine konz. Lsg. von K_2CO_3 einträgt. — Stark doppelbrechende, optisch negative hexagonale Täfelchen, Säulchen, Zwillinge, kreisrunde Scheiben etc. Verhält sich gegen konz. Na_2CO_3 wie a). BÜTSCHLI.

Tropft man zu 100 g Kalkwasser eine 0.1%-ige Lsg. von K_2CO_3, so entsteht erst nach Verbrauch von 8 ccm eine bleibende Trübung; eine Lsg. von Na_2CO_3 übt bei Anwendung von nur 3 ccm bereits die gleiche Wirkung aus. LAMY (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 155).

J. *Kaliumcalciumtartrat.* a) *Basisches.* — $CaH_4C_4O_6$ löst sich bei längerem Stehenlassen in einer Lsg. von gelinde erwärmtem KOH. OSANN (*Gilb.* **96**, 291; *Kastn. Arch.* **3**, 204; *Pogg.* **31**, (1834) 36). Die gleiche Lsg. erhält man bei mäßigem Erwärmen von $Ca(OH)_2$ mit H_2O und $KH_5C_4O_6$ oder $K_2H_4C_4O_6$, $(NH_4)KH_4C_4O_6$ oder $KNaH_4C_4O_6$. Die Lsg. ist dünnflüssig und wirkt ätzend. K_2CO_3 fällt aus ihr in der Hitze das Ca vollständig. LASSONE (*Crell. chem. J.* **4**, 109). Ist die Lsg. völlig gesättigt, so fällt bereits auf Zusatz von W. ein Teil des $CaH_4C_4O_6$ aus. Beim Erhitzen gesteht die Fl., wenn sie nicht zu konz. ist, zu einer trüben, kleisterartigen Fl. LASSONE, OSANN. Filtriert man die so erhaltene Trübung in der Hitze ab, so enthält dieselbe auf ungefähr 3 T. CaO 1 T. $H_6C_4O_6$. OSANN. — Vgl. auch FUNCKE (*Repert.* **12**, 337).

b) *Normales.* α) $K_2Ca(H_4C_4O_6)_2$. — Schießt aus der gemischten wss. Lsg. von $KH_5C_4O_6$ und nicht zu großen Mengen $Ca(OH)_2$ allmählich an. THÉNARD (*Ann. Chim.* **38**, (1801) 30).

β) *Mit grösserem Gehalt an* $K_2H_4C_4O_6$. — Verdampft man eine Lsg. von $K_2H_4C_4O_6$ in der gleichen Menge W. unter Zusatz von überschüssigem $CaH_4C_4O_6$ (von letzterem lösen sich 27%), so bleibt dieselbe auch beim Abkühlen fl. und klar; erst wenn sie Sirupdicke angenommen hat, so erstarrt sie in der Kälte größtenteils zu einer aus Nadeln bestehenden M., welche sich beim Erhitzen wieder verflüssigt. Beim Verdunsten bis zur Trockne hinterbleibt eine dem Boraxweinstein ähnliche M., welche an der Luft etwas feucht wird, sich in sd. W. völlig löst, beim Behandeln mit der gleichen Menge k. W. aber unter Abscheidung von fast sämtlichem $CaH_4C_4O_6$ zerfällt; nur 1.5% des letzteren gehen in Lsg., fallen aber gleichfalls aus, wenn man noch 9 T. k. W. hinzusetzt. HORNEMANN (*Berl. Jahrb.* **1822**, 1, 81).

c) *Saures.* $KH_5C_4O_6,CaH_4C_4O_6$. — Eine Lsg. von 1 T. $Na_2B_4O_7$ und 3 T. $KH_5C_4O_6$, welches $CaH_4C_4O_6$ enthält, in nicht zu wenig W. setzt ein weißes Kristallmehl ab; dasselbe ist schwach sauer, knirscht zwischen den Zähnen, kaum löslich in k., löslich dagegen in sd. W., in welchem $KH_5C_4O_6$ in Lsg. geht und $CaH_4C_4O_6$ zurückbleibt. Hinterläßt beim Verbrennen 13 % $CaCO_3$ und 22.4 % K_2CO_3; ist frei von B_2O_3. Enthält demgemäß 35.80 % $CaH_4C_4O_6$ und 63.63 % $KH_5C_4O_6$. Martius (*Kastn. Arch.* **19**, 361).

Calcium und Rubidium.

A. *Rubidiumcalciumsulfat.* $Rb_2SO_4,CaSO_4,1.5H_2O$. — Läßt man $CaSO_4$ mit einer konz. Lsg. von Rb_2SO_4 in der Kälte stehen, so erstarrt das ganze Gemisch unter Ausscheidung durchsichtiger, sternförmig gruppierter Nadeln. Schmelzbar bei Rotglut; wird durch W. zersetzt. Ditte (*Compt. rend.* **84**, (1877) 87).

		Ditte.
Rb_2O	31.70	31.50
CaO	18.81	18.75
$2SO_3$	40.40	40.50
$1.5H_2O$	9.09	9.25
$Rb_2SO_4,CaSO_4,1.5H_2O$	100.00	100.00

Calcium und Lithium.

A. *Isomorphe Mischungen von Li_2O und CaO.* — Man erhitzt das Doppelkarbonat von Li und Ca (vgl. C.) im Vakuum; die Zersetzungsspannung des CO_2 liegt bei gleichen Tempp. zwischen derjenigen der Komponenten. Das Zersetzungsprodukt ist vollkommen kristallinisch und besteht aus regulären Oktaedern, deren Zus. mit der Temp. und Erhitzungsdauer wechselt. Bleibt unter W. mehrere Stunden lang durchsichtig und verhält sich gegen Reagentien wie das auf gleiche Weise dargestellte CaO (vgl. S. 204). Lebeau (*Compt. rend.* **138**, 1602; *C.-B.* **1904**, II, 294; *Bull. soc. chim.* [3] **33**, (1905) 410).

B. *Lithiumcalciumorthophosphat.* $LiCaPO_4$. — Glüht man $Ca_2P_2O_7$ mit dem gleichen Mol. Li_2CO_3, so entweicht CO_2 und der Rückstand gibt beim Auslaugen mit h. W. nur geringe Mengen von Calciumphosphat ab. R. Rose (*Pogg.* **77**, 298; *J. B.* **1849**, 232).

		Rose.
Li_2O	10.22	9.03
CaO	39.58	41.53
P_2O_5	50.20	50.69
$LiCaPO_4$	100.00	101.25

C. *Lithiumcalciumkarbonat.* — Die beim Zusammenschmelzen von Li_2CO_3 mit $CaCO_3$ im CO_2-Strome entstehende klare Schmelze, welche beim Erkalten zu einer weißen, kristallinischen M. erstarrt, zerfällt beim Behandeln mit W. zu mikroskopischen, nadelförmigen Kristallen, welche ganz anderes Aussehen besitzen, wie diejenigen des $CaCO_3$ oder Li_2CO_3. Lebeau (*Compt. rend.* **138**, 1602; *C.-B.* **1904**, II, 294; *Bull. soc. chim.* [3] **33**, (1905) 1550).

Calcium und Natrium.

Uebersicht: A. Natriumcalcium, S. 355. — B. Natriumcalciumsulfat, S. 355. — C. Natriumcalciumthiosulfat, S. 356. — D. Natriumcalciumimidosulfat, S. 356. — E. Natriumcalciumorthophosphat, S. 357. — F. Natriumcalciumpyrophosphat, S. 357. — G bis J. Natrium-

calciumdi-, tri- und hexametaphosphat, S. 358. — K. Natriumcalciumborat, S. 358. — L. Natriumcalciumkarbonat, S. 359. — M. Natriumcalciumtartrat, S. 361. — N. Natriumkaliumcalciumkarbonat, S. 361.

A. *Natriumcalcium.* — Man schmilzt in einem gut verschlossenen eisernen Tiegel $CaCl_2$ mit einem Ueberschuß von Na, ohne so weit zu erhitzen, daß sich das Na verflüchtigt. Aus der so erhaltenen Legierung läßt sich beim Erhitzen in einer eisernen Retorte das Na vollkommen abdestillieren. Caron (*Compt. rend.* **48**, 440; *Ann.* **111**, 117; *J. B.* **1859**, 129). Vgl. auch Darst. von Ca.

B. *Natriumcalciumsulfat.* a) *Normales.* α) *Allgemeines.* — Durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Na_2SO_4 und $CaSO_4$ erhält man eine durchscheinende, dem Chalcedon ähnliche Masse. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 22, (1823) 245). — Bei Ggw. von Na_2SO_4 ist die Löslichkeit des $CaSO_4,2H_2O$ in W. erhöht. 100 ccm einer gesättigten Lsg. von Na_2SO_4 lösen bei 10.5° 0.251 g Gips. Droeze. Ueber Erhöhung der Löslichkeit von $CaSO_4$ in Na_2SO_4-Lsg.: Henry (*J. Pharm.* **12**, 31). Eine Lsg., welche 254.6 g Na_2SO_4 im Liter enthält, löst bei 25° 2.58 g $CaSO_4$. Cameron u. Brown (*J. Phys. Chem.* **9**, 210; *C.-B.* **1905**, I, 1362). Die Löslichkeit von $CaSO_4$ in Na_2SO_4 ist bei geringem Gehalt dieses Salzes kleiner als diejenige in W., steigt aber derart an, daß sie in konz. Lsgg. von Na_2SO_4 größer als in W. ist. Cameron u. Seidell (*J. Phys. Chem.* **5**, 643; *C.-B.* **1902**, I, 558). — Die Tatsache, daß sich $CaSO_4$ aus gesättigter Lsg. durch Na_2SO_4 nicht aussalzen läßt, führt Evans (*Chem. N.* **86**, 4; *C.-B.* **1902**, II, 321) auf B. eines Doppelsalzes zurück. Löslichkeit von $CaSO_4$ in Lsgg. verschiedener Konz. von Na_2SO_4 bei 25° nach Cameron u. Breazeale (*J. Phys. Chem.* **7**, 335; *C.-B.* **1904**, II, 501):

g Na_2SO_4 im l:	9.535	24.369	36.979	46.150	94.220	146.612
g $CaSO_4$ im l:	1.457	1.471	1.563	1.650	1.980	2.234

Die aus diesen (im Auszug mitgeteilten) Werten konstruierte Kurve gibt keinen Anhalt für die Existenz eines Doppelsalzes. Cameron u. Breazeale.

β) $Na_2SO_4,CaSO_4$. — Natürlich als *Glauberit.* Bildet sich bei der Umwandlung von $Ca(CH_3CO_2)_2$ in CH_3CO_2Na mittels Na_2SO_4 während des Abdampfens der Lsg. Folkard (*Chem. N.* **43**, 6; *J. B.* **1881**, 206). — Man vermischt die Lsg. von 53 g $CaCl_2$ und 346 g $Na_2SO_4,10H_2O$ in je 500 ccm H_2O und engt unter Umrühren bei Siedehitze ein. Hierbei erhält man zuerst Gips und andere Kristalle, worauf später Umwandlung in Glauberit erfolgt, welche vollendet ist, wenn die Lsg. auf die Hälfte ihres ursprünglichen Gewichts eingeengt ist. Van't Hoff u. Chiaraviglio (*Ber. Berl. Akad.* **1899**, 810). — Versetzt man 1 T. gefälltes $CaSO_4,2H_2O$ mit 50 T. $Na_2SO_4,10H_2O$ und 25 T. W. oder mit einer k. gesättigten Lsg. von $Na_2SO_4,10H_2O$ in einem Gemenge von 1 T. konz. H_2SO_4 und 2 T. H_2O und erwärmt auf 80°, so verwandelt sich die Fl. in einen dicken Brei, indem das $CaSO_4,2H_2O$ in Nadeln der Verb. γ) übergeht. Bei weiterem Erhitzen verwandeln sich diese Nadeln, indem die Fl. wieder dünn wird, in mikroskopische Glauberitkristalle, welche sich schnell absetzen. Bei Anwendung größerer Mengen W., z. B. gleicher Teile $Na_2SO_4,10H_2O$ und W. verwandelt sich das $CaSO_4,2H_2O$ erst beim Kochen, dann aber sofort in Glauberit. Fritzsche (*J. prakt. Chem.* **72**, 291; *J. B.* **1857**, 143).

Durchsichtige, mikroskopische Prismen. Fritzsche. Perlmutterglänzende Flitterchen. Folkard. Der Glauberit bildet monokline Kristalle von D. 2.64 bis 2.85 und Härte 2.5 bis 3. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.2209 : 1 : 1.0270; β = 112°10½. Laspeyres. Gewöhnliche Kombination: {001}, {111}, {110}, {100}, {31$\bar{1}$}, {11$\bar{1}$}. (100) : (110) = *48°29'; (001) : (110) = *75°30½'; (111) : (110) = *32°28½'; (001) : (101) = 30°37'; (001) : (011) = 43°34½. Vollkommen spaltbar nach {001}. Zepharovich. Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 491). — Löst sich beim Uebergießen mit W. allmählich und scheidet dann Kristalle von $CaSO_4,2H_2O$ aus. Fritzsche. Setzt man eine zur Lsg. des entstehenden Na_2SO_4 ungenügende Menge W.

hinzu, so scheidet sich $Na_2SO_4,10H_2O$ in festem Zustande ab, so daß u. U. die ganze M. unter B. von $Na_2SO_4,10H_2O$ und $CaSO_4,2H_2O$ erstarren kann. Bereits bei 25° wird diese Umwandlung jedoch schon rückgängig gemacht. Die gleiche Zerlegung findet auch statt, wenn statt des W. eine Lsg. von NaCl zugegeben wird, jedoch nur, falls die Konzentration des NaCl unterhalb einer gewissen Grenze bleibt. Es bildet sich dann natürlich auch Na_2SO_4, und wenn die Lsg. auf 1000 Mol. H_2O wenigstens $54Na_2Cl_2$ und $3Na_2SO_4$ enthält, so zersetzt sie den Glauberit nicht weiter; die Gleichgewichtslösung enthält außerdem noch ca. 0.25 $CaSO_4$ und besitzt D. 1.209. Durch Berechnung und Versuche wurde gefunden, daß bei 25° eintrocknendes Meerwasser nicht zur B. von Glauberit führen kann, daß jedoch bei Ggw. anderer Mengen der im Meerwasser vorkommenden Salze Glauberit neben den folgenden Verbb. auftreten kann: Steinsalz (NaCl), Reichardtit ($MgSO_4,7H_2O$), Schönit ($K_2Mg(SO_4)_2,6H_2O$), Astrakanit ($K_2Mg(SO_4)_2,4H_2O$), Thenardit (Na_2SO_4) und Glaserit ($K_3Na(SO_4)_2$). Van't Hoff u. Chiaraviglio. — Die Temp. der Glauberitbildung liegt bei Abwesenheit anderer Salze bei 29°, bei Ggw. von NaCl bei 14.8°, bei Ggw. von NaCl, Glaserit oder Natriumsyngenit bei 13°; von NaCl und Astrakanit bei 12°; von NaCl, Astrakanit und Glaserit oder Natriumsyngenit bei 10.4°. Paragenetische Tafel im Original. Van't Hoff (*Ber. Berl. Akad.* **1905**, 478). Ueber das Vorkommen bei 25° vgl. besonders Van't Hoff (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 244). — Unl. in A. sowie in konzentrierteren Laugen von Natriumacetat. Folkard. — Ist nach dem Glühen undurchsichtig, rauh und gibt an W. fast nur Na_2SO_4 ab, während ein Skelett von $CaSO_4$ zurückbleibt. Fritzsche. — Enthielt 51.76% Na_2SO_4; ber. 51.09%. Fritzsche.

γ) $2Na_2SO_4,CaSO_4,2H_2O$. — Darst. vgl. *β*). Feine prismatische Nadeln, welche von W. unter B. von $CaSO_4,2H_2O$ zersetzt werden. Fritzsche.

			Fritzsche.
$2Na_2SO_4$	284.4	62.30	62.7
$CaSO_4$	136.1	29.83	29.3
$2H_2O$	36	7.87	8.0
$2Na_2SO_4,CaSO_4,2H_2O$	456.5	100.00	100.0

b) *Saures.* $xNa_6Ca_3(SO_4)_6,5H_2O,Na_3H(SO_4)_2,H_2O$. (x = 1.6 bis 3). — Man läßt 700 g einer Lsg., welche 27.80% Na_2SO_4 und 19.05% H_2SO_4 enthält, längere Zeit mit 40 g $CaSO_4,2H_2O$ stehen. Das sich bildende Doppelsalz wird abgesaugt, mit einer Mischung von 90 g A., 20 g H_2SO_4 und 50 g H_2O gewaschen, darauf mit A., schließlich mit Ae. behandelt und getrocknet. Noch auf andere, ähnliche Weise erhältlich, derart, daß der Gehalt des Salzes an SO_3 mit demjenigen der Mutterlauge schwankt. Das Salz ist als isomorphe Mischung seiner Komponenten zu betrachten. Sein Existenzgebiet wurde wenigstens teilweise ermittelt: bei 25° liegt ein Grenzpunkt Gips-saures Doppelsulfat in einer an $Na_2SO_4,10H_2O$ gesättigten Lsg. bei einem Gehalt von 1.744 Mol. Na_2SO_4, 0.459 Mol. H_2SO_4 und 0.012 Mol. $CaSO_4$ auf 1000 g Lsg. Ein Grenzpunkt unter gleichen Bedingungen, jedoch bei nicht vollständiger Sättigung an Na_2SO_4 liegt bei einem Gehalt von 1.547 Mol. Na_2SO_4, 1.825 Mol. H_2SO_4 und etwa ebensoviel $CaSO_4$ wie im ersteren Falle in 1000 g Lsg. — Die Verb. bildet büschelförmig angeordnete, kleine, doppelbrechende Nadeln, die von W. unter Abscheidung von $CaSO_4,2H_2O$ außerordentlich leicht zersetzbar sind. D'Ans (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 419).

C. *Natriumcalciumthiosulfat.* — Bildet sich beim Auflösen von $CaSO_4$ in einer gesättigten wss. Lsg. von $Na_2S_2O_3$; das $CaSO_4$ geht bereits in der Kälte leicht in Lsg., noch schneller beim Erwärmen. Die Lsg. verändert sich nicht an der Luft; sie trübt sich beim Kochen kaum und zeigt die Rkk. der Ca-Verbb. — Säuren fällen daraus ein Gemenge von $CaSO_4$ und S, A. fällt die Doppelverbindung, gleichzeitig mit überschüssigem $Na_2S_2O_3$ in

Form eines Oeles, welches später zu nadelförmigen Kristallen erstarrt. Diehl (*J. prakt. Chem.* **79**, 430; *J. B.* **1860**, 78).

D. *Natriumcalciumimidosulfat.* $NaCaN(SO_3)_2,3H_2O$. — Man gibt zu einer h. Lsg. von zwei Mol. $Na_3N(SO_3)_2$ eine solche von etwa drei Mol. $CaCl_2$ und läßt erkalten. Gruppen von harten, glänzenden Prismen; umkristallisierbar und dadurch zu reinigen. Wl. in k. W., dem es alkal. Rk. erteilt. Nimmt an der Luft sehr langsam CO_2 auf. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 962).

	Berechnet.	Divers u. Haga. Gefunden.	
Na	7.90	7.72	
Ca	13.75	13.95	14.07
N	4.81		4.88
S	21.99		22.21

E. *Natriumcalciumorthophosphat.* a) $NaCaPO_4$. — Analog der entsprechenden Kaliumverbindung. Rose (*Pogg.* **77**, 292; *J. B.* **1849**, 232). — Man schmilzt 1 g $Ca_3(PO_4)_2$ mit 50 g KCl oder NaCl und setzt der Schmelze mehr als 11 % Na_3PO_4 zu; darauf läßt man erkalten und zieht mit W. aus. Ditte (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1592). — Man sättigt eine Schmelze von $Na_4P_2O_7$ oder von Na_3PO_4 mit CaO, kühlt sehr langsam ab und laugt mit W. aus. Zugabe von NaCl begünstigt die Kristallisation; statt des CaO lassen sich auch $CaCl_2$, $CaFl_2$ oder $CaSO_4$ anwenden, doch tritt bei Ggw. von viel Halogen B. von Apatit oder Wagnerit ein. — Dendritische Kristalle, hexagonale Rosetten; wirken auf polarisiertes Licht ein. D.[20] 2.9. Löslich in verd. Säuren. Ouvrard.

	Berechnet von Ouvrard.	Ouvrard.		Weber.
Na_2O	19.62			19.12
CaO	35.44	34.98	35.59	35.27
P_2O_5	44.94	45.17	44.90	44.90
$NaCaPO_4$	100.00			99.29

b) $3Na_2O,3CaO,2P_2O_5$. — Man löst CaO in geschmolzenem $Na_4P_2O_7$ oder Na_3PO_4, ohne daß Sättigung eintritt. Kühlt man langsam ab und zieht mit W. aus, so hinterbleiben monokline Nadeln. D.[20] 2.1, schmelzbar, in verd. Säuren löslich. Ouvrard.

	Berechnet.	Ouvrard. Gefunden.	
CaO	26.37	27.66	27.06
P_2O_5	44.58	44.06	44.62

c) *Lösliches?* — Wird ein Gemenge von zwei, oder wenigstens von mehr als einem Mol. $Na_4P_2O_7$ mit einem Mol. $CaCO_3$ nach gelindem Glühen mit W. ausgelaugt, so geht $Ca_3(PO_4)_2$ in Lsg., welches weder beim Eindampfen noch beim Einleiten von CO_2 ausfällt, jedoch beim Versetzen mit Na_2CO_3 und nachherigem Abdampfen in CO_2-freier Form abgeschieden wird. Wahrscheinlich war dasselbe in Gestalt einer Doppelverb. gelöst. H. Rose.

F. *Natriumcalciumpyrophosphat.* a) $^8/_9Na_2O,^{10}/_9CaO,P_2O_5$. — Man sättigt geschmolzenes $(NH_4)NaHPO_4$ mit CaO, erhitzt auf Rotglut, läßt abkühlen, wobei man die M. einige Zeit auf dunkler Rotglut erhält, und laugt mit W. oder verd. HCl aus. — Kristallinisches Pulver, l. in Säuren, schwierig schmelzend. Wallroth (*Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 318). Monokline Blätter, D.[20] 2.7. Ouvrard (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1599; *Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 306).

	Berechnet.	Wallroth. Gefunden.	
CaO	23.99	24.13	24.19
P_2O_5	54.75	53.85	54.44

b) $Na_2CaP_2O_7,4H_2O$. — 1. Versetzt man eine Lsg. von $Na_4P_2O_7$ mit nur soviel $CaCl_2$, daß die Fl. auch nach längerem Stehen noch alkal.

bleibt, so verwandelt sich der anfangs entstehende Nd. von amorphem $Ca_2P_2O_7$ unter Aufnahme von $Na_4P_2O_7$ in die Doppelverb. — 2. Man tropft $CaCl_2$ in eine sd. Lsg. von $Na_4P_2O_7$. — Kristallinischer Nd., unl. in einer Lsg. von $Na_4P_2O_7$, ll. in HCl und HNO_3, löslich auch in Essigsäure. BAER (*Pogg.* 75, 159; *J. B.* 1847 u. 1848, 348).

		BAER.	
Na_2O	18.63	17.87	17.935
CaO	16.84	18.23	17.09
P_2O_5	42.89	42.08	42.49
$4H_2O$	21.64	21.82	22.485
$Na_2CaP_2O_7,4H_2O$	100.00	100.00	100.00

G. *Natriumcalciumdimetaphosphat.* $Na_2Ca(P_2O_6)_2,4H_2O$. — Der analogen Na-Ba-Verb. (vgl. S. 123) vollkommen entsprechend. GLATZEL (*Dissert. Würzburg* 1880).

H. *Natriumcalciumtrimetaphosphat.* $NaCaP_3O_9,3H_2O$. — Wird dargestellt wie die Ba-Verb. FLEITMANN u. HENNEBERG. Kristallisiert aus den gemischten Lsgg. von $Na_3P_3O_9$ und $CaCl_2$ nach dem Einengen bei 20 bis 30°; in konz. Lsgg. oder bei Anwendung eines Ueberschusses von $CaCl_2$ fällt der Nd. sofort aus. LINDBOM (*Lund's Univers. Årsskr.* 1874, Nr. 10). — Schöne Kristalle. FLEITMANN u. HENNEBERG. Haarfeine Nadeln, u. Mk. dünne, schiefe Prismen. Verliert beim Erhitzen 14.76 % H_2O, entspr. 3 Mol.; ber. 15.26 %. Bei dunkler Rotglut schmilzt es nicht, löst sich aber nach dem Glühen schwer in HCl. Bei heller Rotglut schmilzt es zu einem farblosen Glase, ll. in sd. HCl. LINDBOM.

Entwässert.		LINDBOM (Mittel).
Na_2O	10.33	9.84
2CaO	18.67	18.85
$3P_2O_5$	71.00	71.55
$NaCaP_3O_9$	100.00	100.24

FLEITMANN u. HENNEBERG geben dieselbe Formel.

J. *Natriumcalciumhexametaphosphat.* — $Na_6P_6O_{18}$ löst vor dem Lötrohr reichliche Menge von CaO auf, desgl. von $CaCO_3$, wobei Aufbrausen erfolgt. Das in der Hitze klare Glas wird beim Erkalten nur dann milchig trübe, wenn es mit CaO gesättigt war. BERZELIUS.

K. *Natriumcalciumborat.* — Ueber die Paragenese der Natriumcalciumborate in den natürlichen Salzlagern vgl. VAN'T HOFF (*Ber. Berl. Akad.* 1907, 655). — $Na_2B_4O_7$ löst CaO zu einem klaren Glase, $CaCO_3$ unter Aufbrausen. Bei großem Gehalt an CaO erstarrt das Glas beim Erkalten zu einer eckigen, kristallinischen Masse. BERZELIUS.

a) $Na_2O,CaO,3B_2O_3,7.5H_2O$. — Mineralisch als *Franklandit.* Wohl ausgebildete Nadeln, flächenreicher als Boronatrocalcit (b, β). Die künstliche Darst. des von REYNOLDS (*Ref. from Chem. Lab. Trinity Coll., Dublin,* Nr. 2) entdeckten Minerals gelang nicht. VAN'T HOFF (*Ber. Berl. Akad.* 1907, 301) gibt eine auf Boronatrocalcit stimmende Analyse, REYNOLDS (bei VAN'T HOFF) erhielt jedoch neuerdings Analysenresultate, welche auf Boronatrocalcit nicht passen.

b) $Na_2O,2CaO,5B_2O_3$. α) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — Entsteht statt Franklandit, wenn man zwei Mol. Boronatrocalcit mit einem Mol. Borax im Dilatometer auf über 60° erhitzt. Nachdem sich anfangs $Na_2B_4O_7,5H_2O$ gebildet hat, erfolgt die B. dieses Prod. bei 62 bis 63°. Es kristallisiert in Nadelbüscheln. Bei Anwesenheit von NaCl, Borax, KCl und Glaserit liegt die Bildungstemperatur bei 51°. VAN'T HOFF (*Ber. Berl. Akad.* 1907, 303, 655).

		VAN'T HOFF.
Na_2O	9.3	9.5
2CaO	16.8	16.4
$5B_2O_3$	52.4	53.2
$8H_2O$	21.5	21.2
$NaCaB_5O_9,4H_2O$	100.0	100.3

β) *Mit* 16 *Mol.* H_2O. — Natürlich als *Boronatrocalcit* oder *Ulexit*. — Formel nach VAN'T HOFF. RAMMELSBERG (*Pogg.* 97, 301; *J. B.* **1856**, 884) hatte die Zus. $Na_2O,2CaO,6B_2O_3,18H_2O$ gegeben. HOW (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **24**, (1857) 230) und KRAUT (*Arch. Pharm.* [2] **112**, 25; *J. B.* **1862**, 761) geben VAN'T HOFF's Formel, jedoch mit nur 15 Mol. H_2O; nach ihnen enthält der Boronatrocalcit Einschlüsse, welche aus $CaSO_4,2H_2O$, aus Glauberit oder aus Glaubersalz bestehen. Nach LUNGE (*Ann.* **138**, 5; **141**, 379; *J. B.* **1866**, 953) soll der Boronatrocalcit eine Verb. von B_2O_3 mit Na_2O und CaO in wechselnden Verhältnissen sein, deren Gehalt an B_2O_3 jedoch nie mehr als zwei Mol. auf ein Mol. Basis beträgt. Vgl. dagegen KRAUT (*Ann.* **139**, 352; *J. B.* **1866**, 953); HOW (*Phil. Mag.* [4] **35**, (1868) 32; **39**, (1870) 275). — Meist rundliche, lose zusammenhängende Knollen, aus feinen, weißen, seideglänzenden Nadeln bestehend. D. 1.65. HOW. Kaltes W. läßt einen natriumärmeren Rückstand, löst jedoch auch wesentliche Mengen von CaO und B_2O_3 heraus. Zur Darstellung mischt man wss. $CaCl_2$ mit überschüssigem k. konz. wss. $Na_2B_4O_7$ und läßt den entstehenden amorphen Nd. zwei bis vier Wochen in der Fällungsflüssigkeit stehen, wobei er kristallinisch wird. DE SCHULTEN (*Compt. rend.* **132**, 1576; *C.-B.* **1901**, II, 370). — Oder man bringt 600 ccm gesättigter Lsg. von NaCl mit 60 g $2CaO,3B_2O_3,9H_2O$ und 50 g Borax bei gewöhnlicher Temp. zusammen, impft mit Boronatrocalcit und läßt unter zeitweisem Schütteln einige Tage stehen. Noch leichter erhält man die Verb. durch gleiche Behandlung von 110 g $CaO,B_2O_3,6H_2O$ mit 40 g Borsäure, 100 g Borax, 450 g NaCl und 2500 ccm H_2O. Man wäscht mit W., dann mit A. aus. VAN'T HOFF (*Ber. Berl. Akad.* **1906**, II, 567). — Das künstlich dargestellte Mineral besitzt $D.^{15}$ 1.955 und besteht aus sehr feinen Nadeln. Es verliert beim gelinden Erhitzen sein Kristallwasser, schmilzt bei Rotglut und löst sich langsam aber vollständig in Wasser. DE SCHULTEN.

Bei Ggw. einer an NaCl und $Na_2B_4O_7$ gesättigten Lsg. liegt die obere Bildungsgrenze des Boronatrocalcits ungefähr bei 70°. Bei 25° kann der Boronatrocalcit existieren neben NaCl, Natriumsulfat, Glaserit, KCl, Glauberit, Syngenit, Pentasulfat, Gips, Anhydrit, Borax und Calciumborat. VAN'T HOFF. — Oberhalb seines Existenzgebietes zerfällt die Verb. nach: $2NaCaB_5O_9,8H_2O = Na_2B_4O_7,5H_2O + Ca_2B_6O_{11},7H_2O + 4H_2O$. Ist nur ein großer Ueberschuß von W. zugegen, so spaltet sich der Boronatrocalcit innerhalb 48 Stunden vollständig unter B. von Pandermit, doch kann diese Spaltung auch bei erheblich niedrigerer Temp. stattfinden, wobei sich dann auch saurere Borate bilden, so bei 90° die Verb. $2CaO,3B_2O_3,7H_2O$, bei 60° die Verb. $2CaO,3B_2O_3,9H_2O$. VAN'T HOFF (*Ber. Berl. Akad.* **1906**, II, 689). — Beim Einimpfen von b, α) und Ggw. von NaCl liegt die Zerfallsgrenze des Boronatrocalcits bereits unterhalb 60°. VAN'T HOFF (*Ber. Berl. Akad.* **1907**, 304). — Auch sd. W. entzieht das Na_2O nicht vollständig. Aus der Lsg. in sd. W kristallisiert $CaO,2B_2O_3,4H_2O$. — Ll. unter Entwicklung von NH_3 in sd. Lsg. von NH_4Cl. — Ueber Vorkommen und Verarbeitung des Boronatrocalcits vgl. auch LOEW (*Hofmann's Ber. üb. d. Entw. der chem. Industrie, Braunschweig* **1875**, I, 329). — Analysen vgl. DANA's System, 6. Aufl., S. 887.

c) $Na_2O,3CaO,9B_2O_3,12H_2O$. — Natürlich als *Kryptomorphit*. Rundliche, erbsengroße, weiße, glanzlose Massen, aus mikroskopischen rhombischen Plättchen bestehend, welche an der Luft das W. fast vollständig verlieren. HOW (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **32**, 9; *J. B.* **1861**, 1028).

L. *Natriumcalciumkarbonat.* $Na_2Ca(CO_3)_2$. a) *Wasserfrei.* — Für Schmelzen gleicher Mol. Na_2CO_3 und $CaCO_3$ gilt das für $K_2Ba(CO_3)_2$ (S. 120) Gesagte. Erstarrungspunkt 790°. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **118**, (1894) 416). Gleiche Mol. der Komponenten schmelzen bei starker Rotglut sehr leicht zu einer dünnflüssigen Schmelze, die bei schnellem Erkalten zu einer weißen, durchscheinenden M. von kristallinischem Bruch erstarrt. Oberhalb lebhafter Rotglut siedet die Fl. unter Entw. von CO_2, wird dickflüssig und beim Erhitzen auf Weißglut fest. Ebenso verhält sich ein Gemenge von 1 Mol. Na_2CO_3 mit 2 Mol. $CaCO_3$; ein solches mit 3 Mol. $CaCO_3$ erweicht bei Rotglut nur, gerät aber dann unter Entwicklung von CO_2 ins Sieden. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **38**, (1828) 248). — Auf

Kohle vor dem Lötrohr vereinigt sich Na_2CO_3 nicht mit $CaCO_3$ oder CaO, sondern zieht in die Kohle ein. BERZELIUS.

b) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Natürlich als *Pirssonit* zwischen Gay-Lussitkristallen am Boraxsee in Kalifornien. PRATT (*Z. Kryst.* 27, 416; *C.-B.* **1897**, I, 124). — Man digeriert $CaCO_3$ bei 40 bis 50° mit einer Lsg., welche aus $^1/_2$ Vol. NaOH von 35% und $^1/_2$ Vol. konz. wss. Na_2CO_3 bereitet ist. Nach einigen Tagen ist die Umwandlung beendet. BÜTSCHLI (*J. prakt. Chem.* [2] 75, (1907) 557). — Man fügt zu einer fast h. gesättigten Lsg. von Na_2CO_3, welche im Ueberschuß vorhanden sein muß, eine mittelstark konz. Lsg. von $CaCl_2$. Der anfangs amorphe Nd. verwandelt sich bei zwölfstündigem Digerieren auf dem Wasserbade im geschlossenen Gefäß in $Na_2CO_3,CaCO_3,2H_2O$. Schnell mit W., dann mit A. und Ae. auszuwaschen und über H_2SO_4 zu trocknen. Durchsichtige, stark glänzende Kristalle. Rhombisch. Pyramidal; a : b : c = 0.5662 : 1 : 0.9019. Beobachtete Formen: {110}, {111}, {11$\bar{1}$}, {010}, {131}, {311}. Tafelig nach {010}. PRATT. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 220). D.[15] des natürlichen: 2.352; des künstlichen: 2.349. Ritzt Kalkspat, nicht Flußspat. — Unveränderlich an der Luft, auch beim Erhitzen auf 100°. Verliert bei 130° 14.28% H_2O. Schmilzt bei Rotglut leicht. Zersetzt sich bei längerer Berührung mit W. vollständig in die Komponenten. DE SCHULTEN (*Compt. rend.* **123**, (1896) 1023). — Daselbst auch über künstliche Darst. neben Gay-Lussit und Northupit. — Ueber die Existenzbedingungen des Pirssonits: WEGSCHEIDER (*Monatsh.* 28, 633; *C.-B.* **1907**, II, 776). In den folgenden Lsgg. wird Pirssonit nicht zersetzt:

Temperatur	Normalität		
	Na_2CO_3	NaOH	zusammen
60°	1.8	2.6	4.4
60°	3.7	1.3	5.0
80°	1.9	2.9	4.8
80°	3.3	2.0	5.3

Die Grenze, bei welcher die Zers. beginnt, wurde nicht ermittelt. WEGSCHEIDER (*Ann.* **315**, (1906) 90). Daselbst auch Betrachtungen über die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf dieses Gleichgewicht.

		BÜTSCHLI.
Na_2CO_3	43.80	42.47
$CaCO_3$	41.32	44.06
$2H_2O$	14.88	14.48 (Verlust b. 400°)
$Na_2Ca(CO_3)_2$	100.00	101.01

c) *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — Natürlich als *Gay-Lussit.* Fällt zuweilen aus einer Lsg. von calciumhaltigem Na_2CO_3 etwas über 0° von selbst als weißes Pulver nieder. BAUER (*Pogg.* **24**, (1832) 367). Bildet sich stets, wenn amorphes, frisch gefälltes oder getrocknetes $CaCO_3$ bei gewöhnlicher Temp. mit einer konz. Lsg. von Na_2CO_3 in Berührung bleibt; oder wenn konz. Lsg. von Na_2CO_3 mit einer nicht zu großen Menge konz. wss. $CaCl_2$ gefällt und die anfangs entstehende, gallertartige M. stehen gelassen wird, wobei sie ihre anfängliche Durchsichtigkeit verliert und, zuweilen neben fein verteiltem $CaCO_3$, Kristalle von Gay-Lussit absetzt. Auch der feinkörnig flockige Nd., welcher durch Eintropfen von 10 ccm konz. $CaCl_2$-Lsg. in die sd. Lsg. von 50 g $Na_2CO_3,10H_2O$ in 50 ccm H_2O entsteht, verwandelt sich beim Stehen in der Mutterlauge im Laufe einiger Tage in Gay-Lussit. Am besten schüttelt man 10 Vol. k. gesättigte Na_2CO_3-Lsg. mit 1 Vol. $CaCl_2$-Lsg., D. 1.13 bis 1.30, 15 Sekunden lang, läßt dann eine Viertelstunde stehen und trennt die gröberen Gay-Lussitkristalle durch Schlämmen oder Kolieren von etwa aufgelagertem $CaCO_3$. FRITZSCHE (*J. prakt. Chem.* **93**, 339; *J. B.* **1864**, 190). Eine ähnliche Vorschrift gibt auch BÜTSCHLI. Entsteht auch durch Behandeln der Kaliumcalciumkarbonate (vgl. S. 353) mit einer konz. Lsg. von Na_2CO_3. BÜTSCHLI. — Bei Tempp. von 40° und darüber

tritt im System H_2O, $CaCO_3$ und Na_2CO_3 nicht mehr Gay-Lussit sondern Pirssonit auf. Der Gay-Lussit findet sich bei 11° in diesem System im Gleichgewicht, wenn er sich in einer 0.86-fach normalen Lsg. befindet. WEGSCHEIDER (*Ann.* **351**, (1906) 89).

Mikroskopische Kristalle. Monoklin prismatisch a : b : c = 1.4897 : 1 : 1.4442; β = 101°33′. Natürliche Kristalle zeigen: m {110}, q {011}, i {11$\bar{2}$}, b {010}, ϱ {10$\bar{1}$}, a {100}, prismatisch nach q. (010) : (1$\bar{1}$0) = 111°10′; (011) (0$\bar{1}$1) = 109°30′; (011) : (110) = 42°21′; (11$\bar{2}$) : (1$\bar{1}\bar{2}$) = 69°29′; (1$\bar{1}$2) : (011) = 27°44′; ($\bar{1}$12) : (001) = 43°20′. Vollkommen spaltbar nach m; deutlich nach c. SORET. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 222). Das gepulverte, nicht geglühte Mineral löst sich in W. nur wenig unverändert, das (bei 100°, ROSE) entwässerte zerfällt mit W. vollständig in $CaCO_3$ und eine Lsg. von Na_2CO_3. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* **31**, (1826) 270; *Pogg.* **7**, (1826) 97). H. ROSE (*Pogg.* **93**, (1854) 606). Eigentümlicherweise verliert der Gay-Lussit das Kristallwasser bereits vollständig bei 100°, während der Pirssonit (b) dasselbe erst bei 130° abgibt. DE SCHULTEN (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 724; *C.-B.* **1903**, II, 612). Bei 105° entwässerter Gay-Lussit geht beim Behandeln mit konz. wss. Na_2CO_3 wieder in Kristalle von Gay-Lussit über. In konz. Lsg. von K_2CO_3 entsteht dagegen sehr bald die Verb. $3K_2CO_3$, $2CaCO_3$,$6H_2O$. BÜTSCHLI. — Der künstlich dargestellte Gay-Lussit verwittert an trockener Luft. BAUER.

	Berechnet von BÜTSCHLI.	BAUER.	FRITZSCHE.	BOUSSINGAULT. Gay-Lussit.	BÜTSCHLI. (Mittel).
Na_2CO_3	35.85	36.2	35.85	35.02	
$CaCO_3$	33.76	34.1	33.84	32.49	
$5H_2O$	30.39	29.5	30.31	32.49	29.31
$Na_2CO_3,CaCO_3,5H_2O$	100.00	100.00	100.00	100.00	

BARRUEL (*Ann. Chim. Phys.* **42**, (1829) 313) analysierte einen Gay-Lussit (?) von D. 2.921, welcher 14% Na_2CO_3, 70% $CaCO_3$, 9.7% H_2O und 6% Verunreinigungen enthielt.

M. *Natriumcalciumtartrat.* a) *Basisches.* — Eine wss. Lsg, welche 31.2 T. Na_2O enthält, löst in der Kälte wenig $CaH_4C_4O_6$, in mäßiger Wärme aber 101.1 T. Auch $Ca(OH)_2$ wird von wss. $Na_2H_4C_4O_6$ gelöst. Diese Lsgg. gerinnen bei jedesmaligem Erhitzen noch stärker als die kaliumhaltigen (vgl. S. 353) und bilden eine steife Gallerte. Waren die Lsgg. zu stark verd., so gerinnen sie nicht mehr. Das Gelatinieren tritt bei um so höherer Temp. ein, je konzentrierter die Lsgg. waren. Der Nd. besteht aus basischem Calciumtartrat; dieses löst sich, wenn die Fl. konz. ist, beim Glühen leichter wieder auf, als wenn die Fällungsflüssigkeit verd. war. Dampft man die gelatinierte Fl. stark ein, so bildet sich anfangs eine gelbliche, durchsichtige Fl., später eine weiße Masse. OSANN (*Gilb.* **69**, (1821) 290).

b) *Normales.* — Fällt beim Vermischen der wss. Lsg. von $KNaH_4C_4O_6$ mit $CaCl_2$ in weißen, körnig werdenden Flocken aus; bei größerer Verd. entsteht erst nach einigen Minuten ein Nd., der aus zahlreichen, kleinen Nädelchen besteht. Wl. in W., leichter in überschüss. $KNaH_4C_4O_6$, noch leichter in $CaCl_2$. KAISER (*Repert.* 22, 260).

N. *Kaliumnatriumcalciumkarbonat.* $K_2CO_3,Na_2CO_3,2CaCO_3$. — Analog $K_2Ba(CO_3)_2$ (S. 120), Erstarrungspunkt 760°. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **118**, (1894) 416).

Calcium und Baryum.

A. *Baryumcalciumsulfat.* — Natürlich als *Dreelit.* D. 3.3; etwas härter als Kalkspat. Rhomboedrisch. R 93° bis 94°. Enthält 61.73% $BaSO_4$ und 14.27% $CaSO_4$, also etwa 5 : 2 Mol. Enthält außerdem $CaCO_3$, SiO_2, Al_2O_3, CaO und H_2O. DUFRENOY (*Ann. Chim. Phys.* **60**, (1835) 102; *J. prakt. Chem.* **7**, (1836) 165).

B. *Baryumsulfat-Calciumfluorid.* a) $BaSO_4,CaFl_2$. — Schmilzt man gleiche Mol. der Komponenten bei Ggw. von KCl und NaCl im Platintiegel, zuerst einzeln, darauf zusammen, und zieht die erkaltete Schmelze mit W. aus, so hinterbleibt ein Kristallpulver obiger Zus. in mikroskopischen optisch

zweiachsigen Nadeln. Die gleichen Nadeln entstehen neben Gips und Anhydrit, wenn man $BaFl_2$ mit verd. HCl und einem Stück Gips zehn Stunden lang auf 240° im Rohr erhitzt. SCHEERER u. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **7**, (1873) 69). Ohne Flußmittel schmelzen gleiche Mol. der Komponenten nur unvollkommen zu einer blasigen M. von kristallinischem Bruch. BERTHIER. Vor dem Lötrohr auf Kohle gibt $BaSO_4$ mit $CaFl_2$ eine klare Schmelze, die zu einem milchweißen Glase erstarrt. BERZELIUS.

b) $BaSO_4,3CaFl_2$. — Mineralisch als *Flussschwerspat* in Derbyshire; dem dichten Kalkstein gleichend. D. 3.75. Enthält 51.5 % $BaSO_4$ und 48.5 % $CaFl_2$. SMITHSON (*Schw.* **31**, (1821) 362).

C. *Baryumcalciumkarbonat.* $BaCa(CO_3)_2$. — Mineralisch als *Barytocalcit.* Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.7717 : 1 : 0.6255; β = 106°8'. Beobachtete Formen: {100}, {110}, {001}, {12$\bar{1}$}, {15$\bar{1}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 73°6'; (110) : (001) = 77°6'. Vollkommen spaltbar nach {110}, deutlich nach {001}. Isomorphe Mischungen von $CaCO_3$ und $BaCO_3$, im Verhältnis 1 : 1 bis 2 : 1, >Alstonit, Bromlit<, zeigen witheritähnliche Ausbildung. GROTH (*Chem. Kryst.* II. **1908**. 202 u. 223). Härte des Barytocalcits 4, D. 3.64 bis 3.66. Härte des Bromlits 4 bis 4.5; D. 3.708. Der Bromlit enthält bis 6.64 % $SrCO_3$. — Der Calcit ist zuweilen baryumhaltig (*Neotyp*) und besitzt dann D. 2.82 bis 2.84. Näheres vgl. Handbücher der Mineralogie.

D. *Kaliumbaryumcalciumkarbonat.* $K_2CO_3, 0.5BaCO_3, 0.5CaCO_3$. — Analog $K_2Ba(CO_3)_2$ (S. 120). Erstarrungspunkt 755°. LE CHATELIER.

E. *Natriumbaryumcalciumkarbonat.* $Na_2CO_3, 0.5BaCO_3, 0.5CaCO_3$. — Analog $K_2Ba(CO_3)_2$ (S. 120). Erstarrungspunkt 660°. LE CHATELIER.

F. *Kaliumnatriumbaryumcalciumkarbonat.* $K_2CO_3, Na_2CO_3, BaCO_3, CaCO_3$. — Analog $K_2Ba(CO_3)_2$ (S. 120). Erstarrungspunkt 690°. LE CHATELIER.

Calcium und Strontium.

A. *Strontiumcalciumkarbonat.* — Das Mineral *Emmonit* enthält 82.7 % $SrCO_3$ und 12.5 % $CaCO_3$. THOMSON (*J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 234). Auch andere Arten von Strontianit enthalten $CaCO_3$; viele Arten von Aragonit und manche Arten von Kalkspat enthalten $SrCO_3$, von letzteren besonders reichlich der *Strontianocalcit.* GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **14**, 280; *J. B.* **1852**, 895).

B. *Natriumstrontiumcalciumkarbonat.* $Na_2CO_3, 0.5SrCO_3, 0.5CaCO_3$. — Analog $K_2Ba(CO_3)_2$ (S. 120). Erstarrungspunkt 720°. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **118**, (1894) 416).

Fritz Ephraim.

MAGNESIUM.

Aeltere, grundlegende Arbeiten:

BERGMAN. *Opuscula* **1**, 365.
FOURCROY. *Ann. Chim.* **2**, (1789) 278.
BERZELIUS. *Gilb.* **40**, (1812) 255; *Schw.* **31**, (1821) 258; *Ann. Chim. Phys.* **14**, (1820) 370.
BUSSY. *J. Chim. méd.* **6**, (1830) 141; *Pogg.* **18**, (1830) 140.
BUNSEN. *Ann.* **82**, 137; *J. B.* **1852**, 362.
ST. CLAIRE-DEVILLE u. CARON. *Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, 340; *C.-B.* **1863**, 993; *J.-B.* **1863**, 190. — Vorläufige Mitteilung *Compt. rend.* **44**, 394; *Ann.* **101**, 359; *J. B.* **157**, 148.

Synonyma: Talcium, Magnium.

Uebersicht: A. *Geschichte*, S. 363. — B. *Vorkommen*, S. 363. — C. *Verarbeitung der Rohmaterialien*, S. 364. — D. *Darst. des Metalls*, S. 366. — E. *Physikalische Eigenschaften*, S. 369. — F. *Chemisches Verhalten*, S. 370. — G. *Atomgewicht*, S. 380. — H. *Allgemeines über die Verbb. des Magnesiums.* a) Wertigkeit und Verbindungsformen, S. 380. — b) Spektrum und Flammenfärbung, S. 380. — c) Physikalische Eigenschaften, S. 381. — d) Chemisches Verhalten, S. 381. — e) Physiologische Wirkung, S. 383. — J. *Analytisches.* I. Qualitatives, S. 383. — II. Quantitatives, S. 384. — K. *Verwendung des Mg und seiner Verbindungen*, S. 385.

A. Geschichte. — Das sog. *Epsomsalz* ($MgSO_4,7H_2O$) wurde 1695 von GREW in der Epsomer Mineralquelle entdeckt und von 1700 an in London fabrikmäßig dargestellt. HOY fand das gleiche Salz kurze Zeit darauf in den Mutterlaugen des Meerwassers, HOFFMANN entdeckte es in der Seidlitzer Mineralquelle. — Um etwa dieselbe Zeit kam von Rom aus die *Magnesia alba* zuerst in den Handel, welche 1707 von VALENTIN, 1709 von SLEVOGT aus der Salpetermutterlauge und aus dem Bittersalz bereitet wurde. HOFFMANN, BLACK, MARGGRAF und BERGMAN zeigten, daß MgO nicht, wie man bis dahin angenommen hatte, mit CaO identisch sei. H. DAVY versuchte zuerst das Metall zu isolieren, doch hatte erst BUSSY hierin Erfolg. Die ersten Methoden zur fabrikmäßigen Darst. des Metalls verdankt man DEVILLE u. CARON.

B. Vorkommen. — Ueber die relativen Mengen Mg, welche in der Natur vorkommen: LJUBAVIN (*J. russ. Phys. Ges.* **24**, (1892) 389; *Ber.* **26**, (1893) 86 (Ref.)). Nimmt man die Dicke der Erdrinde zu zehn Meilen an, so besteht sie aus 2.50 % Mg, einschließlich der Luft; bringt man die Luft in Abzug, so ergibt sich ein Magnesiumgehalt von 2.68 %; der Ocean besteht zu 0.14 % aus Mg. CLARKE (*Chem. N.* **61**, 31; *J. B.* **1890**, 414). — Ueber Vorkommen in der Sonne vgl. CORNU (*Compt. rend.* **86**, 101, 983; *J. B.* **1878**, 185); YOUNG (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **20**, 353; *J. B.* **1880**, 205).

a) *In Mineralien.* — Das Mg findet sich in der Natur hauptsächlich in folgenden Mineralien:

Oxyd: *Periklas*, MgO.

Hydroxyd: *Brucit*, $Mg(OH)_2$, auch mit Mn und Fe. — *Hydrotalcit* (*Völkerit*), $Al(OH)_3$, $3Mg(OH)_2,3H_2O$. — *Pyroaurit*, $Fe(OH)_3,3Mg(OH)_2,3H_2O$.

Haloidsalze: Sellait, $MgFl_2$. — *Bischoffit*, $MgCl_2,6H_2O$. — *Carnallit*, $MgCl_2,KCl.6H_2O$. — *Tachydrit*, $2MgCl_2,CaCl_2,12H_2O$. — *Ralstonit*, $3Al(Fl,OH)_3,(Na_2Mg)Fl_2 2H_2O$. — *Nocerit*, $(Mg,Ca)_3OFl_4$.

Nitrate. Karbonate: Nitromagnesit, $Mg(NO_3)_2$. — *Magnesit*, $MgCO_3$. — *Dolomit, Bitterspat*, $(Mg,Ca)CO_3$. — *Braunspat, Ankerit*, $(Ca,Mg,Fe,Mn)CO_3$. — *Breunerit*, $(Mg,Fe)CO_3$. — *Hydrogiobertit*, $MgCO_3,3H_2O$. — *Hydromagnesit*, $Mg_2(Mg.OH)_2(CO_3)_3,3H_2O$. — *Lansfordit*, $Mg_2(Mg.OH)_2CO_3,21H_2O$.

Sulfate: Kieserit, $MgSO_4,H_2O$. — *Bittersalz, Epsomit*, $MgSO_4,7H_2O$. — *Cupromagnesit*, $(Cu,Mg)SO_4,7H_2O$. — *Melanterit*, $(Mg,Fe)SO_4,7H_2O$. — *Fauserit*, $(Mg,Mn)SO_4,7H_2O$. — *Wattevillit*, $(Na,K)_2(Ca,Mg)(SO_4)_2,2H_2O$. — *Löweit*, $Na_2Mg(SO_4)_2,2.5H_2O$. — *Simonyit, Blödit, Astrakanit*, $Na_2Mg(SO_4)_2,4H_2O$. — *Pikromerit, Schönit*, $K_2Mg(SO_4)_2,6H_2O$. — *Polyhalit*, $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4,2H_2O$. — *Krugit*, $K_2Ca_4Mg(SO_4)_6,2H_2O$. — *Pickeringit, Magnesiaalaun*, $MgAl_2(SO_4)_4,22H_2O$. — *Sonomait*, $Mg_3Al_2(SO_4)_6,33H_2O$. — *Dumreicherit*, $Mg_4Al(SO_4)_7,36H_2O$. — *Plagiocitrit*, $(Al,Fe)_3(Fe,Mg,Ni,Ca)(K,Na)(OH)_6(SO_4)_3,21H_2O$. — *Klinophäit*, $(Fe,Al)_2(Fe,Mg,Ni,Ca)(K,Na)_4(OH)_6(SO_4)_5,5H_2O$. — *Botryogen*, $(FeOH)_4(Mg,Fe,Mn,Ca)_5(SO_4)_9,36H_2O$. — *Voltait*, $(Fe,Al)_4(Mg,Fe,K_2,Na_2)(OH)_2(SO_4)_{10},14H_2O$. — *Kainit*, $KCl,MgSO_4,3H_2O$.

Aluminate, Ferrate: Spinell, $Mg(AlO_2)_2$. — *Eisenspinell, Pleonast*, $[(Al,Fe)O_2]_2(Mg,Fe)$. — *Chromspinell, Picotit*, $[(Al,Fe,Cr)O_2](Mg,Fe)$. — *Manganspinell* $[(Fe,Mn)O_2]_2,(Mn,Mg)$. — *Magnesioferrit*, $Mg(FeO_2)_2$.

Borate: Ludwigit, $Mg_2O(FeO_2)(BO_2)$. — *Sussexit*, $(Mn,Mg,Zn)(OH)(BO_2)$. — *Boromagnesit*, $4(BO_2)Mg.OH,Mg(OH)_2$. — *Boracit*, $Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$. — *Pinnoit*, $Mg(BO_2)_2,3H_2O$. — *Hydroboracit*, $MgCaB_6O_{11},6H_2O$.

Phosphate, Arsenate: Berzeliit, $(Ca,Mg,Mn,Na_2)_3(AsO_4)_2$. — *Karyinit*, $(Mn,Ca,Pb,Mg)_3(AsO_4)_2$. — *Wagnerit*, $Mg(MgFl)PO_4$. — *Lazulith*, $(AlOH)_2(Mg,Fe,Ca)(PO_4)_2$. — *Struvit*, $Mg(NH_4)PO_4,4H_2O$. — *Roselith*, $(Ca,Co,Mg)(AsO_4)_2,2H_2O$. — *Pikropharmakolith*, $(Ca,Mg)_3(AsO_4)_2,6H_2O$. — *Bobierrit*, $Mg_3(PO_4)_2,8H_2O$. — *Hörnesit*, $Mg_3(AsO_4)_2,8H_2O$. — *Cabrerit*, $(Ni,Mg,Co)_3(AsO_4)_2,8H_2O$. — *Hannayit*, $Mg_3(NH_4)_2H_4(PO_4)_4,8H_2O$. — *Rösslerit*, $MgHAsO_4,{}^1/_2H_2O$. — *Newberyit*, $MgHPO_4,3H_2O$. — *Wapplerit*, $(Ca,Mg)HPO_4,3.5H_2O$. — *Martinit*, $Ca_5H_2(PO_4)_4,0.5H_2O$. — *Lüneburgit*, $2MgHPO_4,Mg(BO_2)_2,7H_2O$.

Ueber Vorkommen in *Silikaten* vgl. Kapitel *Silicium*, Bd. III, 1.

b) *In Wässern, Pflanzen und Tieren.* — Die calciumhaltigen Wässer enthalten in der Regel auch geringe Mengen von $MgCO_3$; die Mineralquellen und Soolquellen enthalten größere Mengen von Mg-Verbb., welche in den Analysen als $MgSO_4$, $MgCl_2$ oder $MgH_2(CO_3)_2$ angenommen werden. — Seewasser enthält nächst Na, Cl und SO_3 als Hauptbestandteil Mg, und zwar finden sich darin auf 100 T. Cl meist 10 bis 11 T. MgO. FORCHHAMMER (*Om Sövandets Bestand. Kopenhagen* **1859**, 13); das W. des Toten Meeres enthält mehr $MgCl_2$ als NaCl.

Das Mg ist ein integrierender Bestandteil des Chlorophylls. WILLSTÄDTER (*Ann.* **350**, 48; *C.-B.* **1907**, I, 273). Das Mg ist unentbehrlich für die Pflanzen, auch für die Bierhefe, AD. MAYER; es findet sich in den Pflanzenaschen meist in kleinerer Menge als das Ca, in der Asche der Samen jedoch in größerer. Ueber gesetzmäßige Verteilung des Mg in den Organen der Pflanzen ist sonst nichts bekannt. Im Cambialsaft der Fichte findet sich das Mg als Oxalat. KACHLER (*Monatsh.* 7, 410; *J. B.* **1886**, 1816). Der Magnesiumgehalt der Weine ist deren Gehalt an P_2O_5 proportional, KAYSER (*Rep. anal. Chem.* **1881**, 2; *J. B.* **1881**, 1307); im Minimum beobachtete KAYSER einen Gehalt von 0.001 % MgO (in Pfälzer Wein), im Maximum einen solchen von 0.040 % MgO (in Malagawein). — Auch im Tierkörper werden die Ca-Verbb. von Mg-Verbb. begleitet, die sich in Sekreten und Konkrementen zuweilen in größerer Menge anhäufen können. — In der Serpula filigrana ist der Gehalt an $MgCO_3$ 13.5 % desjenigen an $CaCO_3$. FORCHHAMMER.

C. Verarbeitung der Rohmaterialien. a) *Festes* $MgCl_2$. — 1. $MgCl_2$ wird bei Ggw. von Wasserdämpfen bei sehr hoher Temperatur Feuerungsgasen ausgesetzt, wodurch es vollständig in MgO verwandelt wird. SALZBERGWERK NEU-STASSFURT (*Dingl.* **262**, 134; *C.-B.* **1887**, 101; *D. R.-P.* 36673 (1885); *Ber.* **19**, (1886) 860 (Ref.); *D. R.-P.* 47043 (1888); 48552 (1889); *Ber.* **22**, (1889) 362, 827 (Ref.); *D. R.-P.* 54830 (1890); *Ber.* **24**, (1891) 425 (Ref.)). — 2. Erhitzt man wasserhaltiges $MgCl_2$ mit wasserhaltigem $CaCl_2$, so entwickelt sich HCl, das $MgCl_2$ wird in MgO übergeführt, das $CaCl_2$ aber bleibt als solches zurück und kann mit H_2O ausgezogen werden. KONTHER (*Franz. Pat.*; *Monit. scientif.* [4] **1**, 1215; *J. B.* **1887**, 2559; *D. R.-P.* 41351 (1887); *Ber.* **21**, (1888) 110 (Ref.)). Apparate zur Ueberführung von $MgCl_2$ in MgO durch Erhitzen unter Durchleiten von Gasen: SALZBERGWERK NEU-STASSFURT (*D. R.-P.* 36673 (1885); *Ber.* **19**, (1886) 860 (Ref.); *D. R.-P.* 47043 (1888); *Ber.* 22, (1889) 362 (Ref.))

b) *Magnesiumchloridhaltige Lsgg. und Laugen.* — 1. Meerwasser wird mit Kalk gefällt. SCHLÖSING (*Bull. soc. chim.* [2] **44**, 360; *Compt. rend.* **101**, 131; *J. B.* **1885**, 2076). —

2. Carnallitlaugen werden mit Kaliumsilikat umgesetzt; es fällt Magnesiumsilikat aus, während KCl in Lsg. bleibt. SCHLIEPHACKE u. RIEMANN (*D. R.-P.* 43922 (1888); *C.-B.* **1888**, 1194). — 3. Konz. Magnesiumlaugen geben beim Erhitzen mit fein gepulvertem $CaFl_2$ das unl. $MgFl_2$; statt der Magnesiumlaugen kann auch Carnallit gebraucht werden, wobei die Zers. auf trockenem Wege und ohne Entwicklung von HCl gelingt. FELDMANN (*D. R.-P.* 41717 (1887); **44100** (1887); *Ber.* **21**, (1888) 117, 806 (Ref.)). — 4. Magnesiumchloridlaugen werden auf 40 bis 45° Bé. eingedampft, darauf mit 4 bis 10 % gemahlenem Magnesit unter Ueberleiten von Luft zur Rotglut erhitzt, bis die Entwicklung von HCl aufhört. Das zurückbleibende Magnesiumoxychlorid wird durch gespannten Wasserdampf in MgO und $MgCl_2$ zerlegt. RAMDOHR, BLUMENTHAL u. Co., (*Ber.* **15**, (1882) 2639; *D.-R.-P.* 11580 (1879); 11746 (1880)). — 5. Rohe Carnallitlaugen werden mit $^1/_5$ % ihres Gewichts an CaO, das dazu gelöscht wird, versetzt und nach dem Klären mit $CaCl_2$ gefällt. Das nunmehr in Lsg. befindliche reine $MgCl_2$ wird mit Kalkbrei gefällt, das entstehende $CaCl_2$ in den Prozeß zurückgeführt. RÜMPLER (*Dingl.* **236**, 176; *J. B.* **1880**, 1280; *D. R.-P.* 8777 (1879)). — 6. Laugen von $MgCl_2$, welche wenig KCl enthalten, werden mit $Al_2(SO_4)_3$ versetzt, worauf man Alaun auskristallisieren läßt. Die zurückbleibende, hauptsächlich $MgCl_2$ und wenig $AlCl_3$ enthaltende Lauge wird mit $Al_2(SO_4)_3$ eingedampft, wobei sie nach: $Al_2(SO_4)_3 + 3MgCl_2 + 3H_2O = Al_2O_3 + 3MgSO_4 + 6HCl$ reagiert. Hat die Entwicklung von HCl aufgehört, so wird der mit CaO versetzte Rückstand bei 300° mit überhitztem Wasserdampf behandelt und schließlich mit W. ausgezogen. ROSENTHAL (*D. R.-P.* 31357 (1884); *Ber.* **18**, (1885) (Ref.) 350; *J. B.* **1885**, 2055). — 7. Entsprechend gereinigte Abfalllaugen der Kaliindustrie werden mit dem wss. Auszug von rohem BaS unter Druck umgesetzt, wobei $Mg(OH)_2$ ausfällt und $BaCl_2$ in Lsg. als Nebenprodukt erhalten wird. HEINZ (*D. R.-P.* 186738 (1907); *C.-B.* **1907**, II, 1286). — 8. Kainit wird mit einem großen Ueberschuß von $MgCl_2$-Lauge (Endlaugen der Fabrikation des KCl) gekocht, wobei sich NaCl und $CaSO_4$ abscheidet und $MgSO_4$ in der Lsg. suspendiert bleibt. Nach dem Abziehen und längeren Stehen setzt es sich als zarter Schlamm ab. ALKALIWERKE WESTEREGELN (*D. R.-P.* 50596 (1889); *J. B.* **1890**, 2686). — 9. Aus Kainitlaugen nach dem Verfahren von DUPRÉ. (Vgl. Bd. II, 1, 93).

c) *Andere Abraumsalze, Soolen und magnesiumhaltige Lösungen.* — 1. $MgSO_4$ wird zu einer Lsg. von $Ca_3(PO_4)_2$ in wss. SO_2 gesetzt, das ausfallende $CaSO_4$ abfiltriert und zum Filtrat MgO, $Mg(OH)_2$ oder $MgCO_3$ gesetzt, wodurch $Mg_3(PO_4)_2$ gefällt wird. Aus der überstehenden Lsg. wird das gelöste $MgSO_3$ mittels Luft wieder in $MgSO_4$ verwandelt. v. MALTZAN (*D. R.-P.* 37333 (1886); *Ber.* **19**, (1886) 861 (Ref.)). — 2. $MgSO_4$, Kieserit, Kainit, Glauberit oder Astrakanit werden mit Thon, Kieselerde oder MgO gemischt und in der Glühhitze mit H_2S behandelt. Sie zersetzen sich nach: $MgSO_4 + 3H_2S = MgO + 4S + 3H_2O$. Der S destilliert hierbei ab. VOGT (*D. R.-P.* 35668 (1885); *Ber.* **19**, (1886) 469 (Ref.)). — 3. Aus Soolen, welche Mg- und Ca-Salze enthalten, wird zunächst durch Zusatz von $Ca(OH)_2$ und eines Salzes, welches $CaSO_4$ fällt (Na_2SO_4, $CaCl_2$ u. a. m.), ein äquimolekulares Gemenge von $Mg(OH)_2$ und $CaSO_4$ gefällt; dieses wird durch CO_2 in ein solches von $MgCO_3$ und $CaSO_4$ umgewandelt, worauf es durch Verrühren mit W. in $MgSO_4$ und $CaCO_3$ umgesetzt wird, von denen ersteres durch W. auszuziehen ist. v. GLENCK, KORNMANN u. Co. (*D. R.-P.* 135834 (1899); *C.-B.* **1903**, I, 107).

d) *Natürliche Karbonate.* — 1. Dolomit löst man in HCl und fällt aus der Lsg. $Mg(OH)_2$ mit $Ca(OH)_2$. D'ADELSWÄRD (*D. R.-P.* 11321 (1880); *C.-B.*

1880, 800). — 2. Ueber Darst. von $MgSO_4$ aus Magnesitrückständen der Mineralwasserfabriken: JOHANSON (*Z. f. Mineralw.-Fabr.* 4, 161; *C.-B.* 1887, 1450). — 3. Aus „Aetzdolomit“ durch Zers. mit wss. $MgCl_2$ unter Zusatz von Zucker oder Melasse. CLOSSON (*D. R.-P.* 11456 (1879); *D. R.-P.* 15342 (1881); *C.-B.* 1883, 48). — 4. Magnesit, Dolomit, Bitterspat (oder auch Kainit- oder Carnallitlaugen) werden, soweit dies nötig, mit Säure in Lsg. gebracht, mit HNO_3 oxydiert, mit wss. Na_2CO_3 gefällt und der abgepreßte Nd. mit Alkalikarbonatlsg. geschüttelt. Das $MgCO_3$ geht hierbei in Lsg. Aus dieser Lsg. wird nach dem Abfiltrieren durch Stehenlassen $4MgCO_3,15H_2O$ abgeschieden, ohne daß Eindampfen notwendig ist. KIPPENBERGER (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 183). — 5. Aus Dolomit unter Mitbenutzung des in der Mutterlauge der Alaunwerke enthaltenen $MgSO_4,FeSO_4,Al_2(SO_4)_3$ und der freien H_2SO_4: Man behandelt geglühten und nur mit W. gelöschten Dolomit mit der Hälfte der zur Lsg. theoretisch nötigen Menge (Holzessig oder) HCl, wodurch hauptsächlich das CaO entzogen wird. Den aus $Mg(OH)_2$ bestehenden Rückstand trägt man in eine h. gesättigte und geklärte Alaunmutterlauge bis zur Neutralisation der freien H_2SO_4 ein und bis das $Al_2(SO_4)_3$ und $FeSO_4$ vollständig zersetzt ist. Die durch Absitzenlassen geklärte Lsg. wird von dem aus Fe_3O_4, Al_2O_3, $CaSO_4$ und überschüssigem MgO bestehenden Bodensatze getrennt und zur Kristallisation eingedampft. HENRY (*Ann. Chim. Phys.* 6, (1817) 86). Oder man fällt die durch Behandeln von Dolomit mit rohem Holzessig erhaltene Lsg. von Calciumacetat mit $MgSO_4$, setzt die so erhaltene Lsg. von Magnesiumacetat mit Kalk oder Dolomit um, wobei $Mg(OH)_2$ gefällt und abermals Calciumacetat gewonnen wird. TWYNAM (*Ber.* 15, 2639; *Engl. Pat.* 1019 (1880); *C.-B.* 1882, 720). — Vgl. auch f).

e) *Serpentin.* — Der Serpentin von Monte Ramasso bei Genua, welcher Einsprengungen von Magnetkies und Kupferkies enthält, wird mit Holz in Gruben oder Oefen geschichtet und einige Monate lang der Luft ausgesetzt, wobei $MgSO_4$ auswittert. Dieses wird ausgelaugt, aus dem Filtrat wird das Cu durch Fe, dann dieses durch gebrannten Dolomit gefällt, filtriert und zur Kristallisation eingedampft. HOLLAND (*Ann. Chim. Phys.* 4, (1817) 429); PŘIWOZNIK (*Dingl.* 260, 335; *J. B.* 1886, 2063).

f) Mineralische eisenhaltige Oxyd-, Karbonat- oder Silikatverbindungen des Mg werden bei 500 bis 1000° einem trockenen Strome von SO_2 und Luft ausgesetzt, wobei das Mg in Sulfat verwandelt wird, das Fe aber unangegriffen bleibt. SIEMENS u. HALSKE (*D. R.-P.* 130298 (1901); *C.-B.* 1902, I, 900).

g) Doppelsulfide von MgS mit Alkalimetallsulfiden, welche zur elektrolytischen Gewinnung von Mg dienen, erhält man wie die entsprechenden Al-Verbb. nach JAENNINGEN (*D. R.-P.* 80944 (1894)); vgl. bei Al.

h) Bei der Gewinnung von K_2CO_3 nach dem ENGEL'schen Verfahren (vgl. Bd. II, 1, 157, 489) wird $MgCO_3$ als Nebenprodukt erhalten.

i) Durch Glühen der bei der Reinigung der Rübensäfte abfallenden Magnesialaugen kann MgO gewonnen werden. RÜMPLER (*D. R.-P.* 9144 (1879); *J. B.* 1880, 1280).

D. Darstellung des Metalls. a) *Auf rein chemischem Wege.* — 1. Durch Reduktion von $MgCl_2$ in der Hitze mit Kaliumdampf. Diese, nur für die Gewinnung im Kleinen ausgearbeitete Methode wird derart vorgenommen, daß man ein 50 cm langes und 1 cm weites Glasrohr umbiegt, in den herabgebogenen, kürzeren Schenkel sechs erbsengroße Kugeln von metallischem K bringt, während man in den längeren, horizontal liegenden Schenkel Stücke von $MgCl_2$ einträgt, welche, um das Zusammenschmelzen zu verhindern, durch Porzellanscherben getrennt sind. Nunmehr erhitzt man das $MgCl_2$ fast bis zum Glühen, darauf das K zum Sieden. Die bei dem $MgCl_2$ eintretende intensive Glüherscheinung setzt sich mit fortschreitender Rk. durch die ganze Röhre fort. Aus der Reaktionsmasse wird unverändertes $MgCl_2$ sowie das gebildete KCl mit W. ausgezogen. BUSSY (*J. Chim. méd.* 6, (1830) 141; *Pogg.* 18, (1830) 140). Aehnlich verfährt auch LIEBIG (*Pogg.* 19, (1830) 137),

welcher aber das geschmolzene K durch Neigen der Röhre direkt zu dem $MgCl_2$ treten läßt und das erhaltene Mg aus KCl umschmilzt, wobei es sich zu größeren Kugeln vereinigt.

2. Durch Reduktion von Mg im Tiegel mit Na. Man reduziert $MgCl_2$ in einem irdenen (eisernen, SONSTADT) Tiegel durch Zusammenschmelzen mit Na unter Anwendung eines aus Flußspat oder aus einer Mischung von $CaFl_2$, KCl und NaCl bestehenden Flußmittels. ST. CLAIRE-DEVILLE u. CARON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, 340; *C.-B.* **1863**, 933; *J. B.* **1863**, 190). 600 g $MgCl_2$ werden mit 100 g vorher geschmolzenem NaCl-KCl und 100 g Flußspat innig gemischt, mit 100 g Na in Stücken vermengt und mit Hilfe eines Eisenbleches in einen stark glühenden Tiegel eingetragen, den man darauf verdeckt. Ist nach einigem Erhitzen die Reduktion unter Prasseln erfolgt, so öffnet man den Tiegel, rührt die Mischung mit einem eisernen Stabe um, bis sie gleichförmig ist, läßt etwas erkalten, bringt die Magnesiumkugeln durch nochmaliges Umrühren kurz vor dem Erstarren zur Vereinigung und gießt auf eine Eisenplatte aus. Nach dem Aussuchen des Magnesiums kann man durch erneutes Schmelzen der Schlacke noch neue Mengen von Mg gewinnen. DEVILLE u. CARON. Aehnlich verfährt WÖHLER (*Ann.* **101**; *J. B.* **1857**, 149). Später verwenden DEVILLE u. CARON ein Gemenge von 600 g $CaCl_2$, 480 g gereinigten Flußspat und 230 g Na in Stücken von einem bis zwei cm Länge. Die Vereinigung des Mg wird nach dem teilweisen Erkalten durch Einschütten von Flußspatpulver bewirkt, worauf das Metall als Regulus an die Oberfläche der Schlacke emporsteigt. Sollte Entzündung eintreten, so wird dieselbe durch Aufschütten von Flußspatpulver erstickt. Man kann so mit 100 g Na 45 g rohes Mg gewinnen. DEVILLE u. CARON. — Statt des $MgCl_2$ dienen zur Reduktion $MgCl_2$ und NaCl, WÖHLER, $MgCl_2$ und KCl oder ein unter Zusatz von NH_4Cl zusammengeschmolzenes Gemenge von 4 T. $MgCl_2$ und 3 T. KCl, MATTHIESSEN (*Chem. Soc. Quart. J.* 8, 107; *J. B.* **1855**, 324), geschmolzener Carnallit, REICHARDT (*Jenaer Z.* 1, 499; *J. B.* **1864**, 192) — 100 g geschmolzener und gepulverter Carnallit, 100 g $CaFl_2$ und 100 g Na; ein Gehalt des Carnallits an Eisenglimmer schadet nichts, ein solcher an Kieserit ist jedoch zu vermeiden, da er Explosionen bewirken kann, REICHARDT (*Jenaer Z.* **1**, 499; *J. B.* **1864**, 192) —, oder Tachydrit. SCHWARZ (*Dingl.* **169**, 442; *Wagners Jahresber.* **1863**, 6). TISSIER (*Compt. rend.* **56**, 848; *Wagners Jahresber.* **1863**, 5) reduziert $NaMgFl_3$ mit Na.

3. Man leitet Kaliumdämpfe über glühendes MgO und entzieht das entstandene Mg durch Hg. DAVY.

4. Reduktion von MgO mittels Kohle im Zinkofen gelingt nicht. WALTER (*Dingl.* **252**, 337; *J. B.* **1884**, 1698).

5. Man fällt die Lsg. von $MgSO_4$ mit $K_4Fe(CN)_6$ und verglüht den Nd. mit Na_2CO_3; es entstehen neben Kohlenstoffeisen Doppelverbindungen von $Mg(CN)_2$ mit NaCN, die beim Schmelzen mit Zn einen Regulus von Mg und eine Schlacke von Natriumzinkcyanid ergeben; aus dieser Schlacke wird durch Kochen mit Fe in wss. Lsg. wieder $K_4Fe(CN)_6$ gewonnen. LAUTERBORN (*D. R.-P.* 39915 (1886); *Ber.* **20**, (1887) 487 (Ref.)).

6. Man reduziert MgS mittels Fe oder durch Glühen in Kohlenwasserstoffen. PETITJEAN (*Dingl.* **148**, 371; *J. B.* 1858, 127). — Man füllt einen Tiegel zu $^4/_5$ mit abwechselnden Schichten von Zn und MgS, überdeckt diese mit einer Kohleschicht, verkittet den Deckel und schmilzt bei Rotglut. Die erkaltete M., welche aus ZnS, Zn, Mg und wenig MgS besteht, wird mit W. ausgelaugt und die Metallteile zwecks Entfernung des Zn nochmals mit überschüssigem MgS geschmolzen. Schließlich schmilzt man nochmals mit $CaFl_2$ um und destilliert das Mg im H-Strom in einen Cylinder aus MgO hinein. BASSET (*Franz. Pat.* 256931; *Monit. scient.* [4] **11**, 101; *J. B.* **1897**, 777).

b) *Durch Elektrolyse.* α) *Auf nassem Wege.* — 1. Man elektrolysiert eine konz. Lsg. von $MgCl_2$ an der Kathode, eine konz. Lsg. von NaCl an der Anode einer zwanzigpaarigen galvanischen Batterie, welche durch ein Diaphragma getrennt sind. Das Mg setzt sich in Form silberweißer Oktaeder an der Kathode ab. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [2] **48**, (1831) 344). — 2. Man elektrolysiert eine Lsg. von 228 T. $MgSO_4$ und 132 T. $(NH_4)_2SO_4$ in 35000 T. Wasser. GERHARDT (*Engl. Pat.* 16651 (1884); *Ber.* **18**, (1885)

(Ref.) 419; *J. B.* 1885, 2014). Die Abscheidung von Hydroxyd wird durch Ausführung der Elektrolyse bei 4° verhindert. Um die Konzentration des Elektrolyten aufrecht zu erhalten, imprägniert man die positive Kohlenelektrode mit $Mg(OH)_2$ oder läßt den Elektrolyten durch Kästen zirkulieren, in welchen $Mg(OH)_2$ zugeführt und aufgerührt wird. NAHNSEN u. PFLEGER (*D. R.-P.* 46753 (1888); *Ber.* 22, (1889) 360 (Ref.)). — 3. Man löst $Mg(OH)_2$ oder $MgCO_3$ in einer organischen S., versetzt mit Stärkemehl oder Gummi, verkocht diese Materialien zu Zucker, neutralisiert mit Alkali und elektrolysiert diese Lsg. Will man Legierungen mit anderen Metallen erhalten, so fügt man das Cyanid des anderen Metalles hinzu und benutzt als Anode dasjenige Metall, mit welchem man das Mg legieren will. RIETZ u. HEROLD (*D. R.-P.* 58136 (1890); *Dingl.* 281, 81, 110; *J. B.* 1891, 2597; *Ber.* 25, (1892) 180 (Ref.)). — 4. DAVY versuchte befeuchtetes $Mg(OH)_2$ oder $MgSO_4$ auf galvanischem Wege wie $Ba(OH)_2$ (vgl. S. 7) zu reduzieren, vermochte jedoch aus dem erhaltenen Amalgam das Hg nicht abzudestillieren. — Apparatur zur elektrolytischen Darst. von Mg mit Hilfe von Quecksilberelektroden: DECKER (*D. R.-P.* 184516 (1905); *C.-B.* 1907, II, 1040).

β) *Aus der Schmelze.* — 1. Man elektrolysiert schmelzendes $MgCl_2$ mit Hilfe eines Stromes von zehn Kohlezinkelementen an Kohleelektroden. Die Kathode ist mit sägeförmigen Einschnitten versehen, welche das Emporsteigen des Metalls verhindern sollen. In zwei Stunden erhält man so 2.45 g Mg; ein Teil verbrennt auf Kosten des an der Anode abgeschiedenen Cl, ein anderer bleibt in dem $MgCl_2$ verteilt. BUNSEN (*Ann.* 82, 137; *J. B.* 1852, 362).

2. Durch Elektrolyse von Doppelhalogeniden des Mg, hauptsächlich von Carnallit. In einem Ofen steht eine Reihe von eisernen Schmelztiegeln, welche gleichzeitig als Kathoden dienen; die Anode besteht aus Kohle und befindet sich in einem Porzellanrohr, welches durch den Deckel hineinragt; zwei weitere Oeffnungen im Deckel dienen zum Zu- und Ableiten reduzierender Gase. GRAETZEL (*D. R.-P.* 26962 (1883)); MARTENS (*St. u. Eisen* 8, 122; *C.-B.* 1888, 562). — Apparat und Verf. für die Elektrolyse von Carnallit in kleinerem Maßstabe: BORCHERS (*Z. Elektrochem.* 1, 420; *J. B.* 1895, 744). Apparatur auch HORNUNG u. KASEMEYER (*D. R.-P.* 46334 (1888); *Ber.* 22, (1889) 277 (Ref.)). Ueber Apparatur zur kontinuierlichen Darst. von Mg durch Elektrolyse von Carnallit und Haloiddoppelsalzen der Erdalkalimetalle: HAAG (*Elektrochem. Z.* 12, 243; *C.-B.* 1906, I, 1465). — Ein zur elektrolytischen Gewinnung brauchbares Ausgangsmaterial erhält man durch Entwässern von natürlichem Carnallit und Zusatz von soviel $MgCl_2$, NaCl oder künstlichem Carnallit, daß die Zus. der Schmelze der Formel $MgCl_2,NaCl,KCl$ entspricht. Diese Schmelze wird unter Ersatz des verbrauchten $MgCl_2$ elektrolysiert, wobei sie durch Zuschläge stets basisch zu halten ist; damit sich das Mg in zusammenhängender Form abscheidet, wird $CaFl_2$ beigegeben. ALUMINIUM- UND MAGNESIUMFABRIK (*D. R.-P.* 115015 (1899); *C.-B.* 1900, II, 1096). — Bei der Elektrolyse von Carnallit entsteht das Mg in Form zahlloser, kleiner Kugeln, welche sich, da sie mit einer Oxydschicht überzogen sind, schwer vereinigen. Dieser Oxydgehalt ist die Folge einer Beimengung von $MgSO_4$ im Carnallit, welches bei der Elektrolyse nach: $MgSO_4 + Mg = 2MgO + SO_2$ gespalten wird. Man muß daher zur Erzielung guter Ausbeute das $MgSO_4$ durch Reduktion entfernen. Auch die Feuchtigkeit der Flammengase ist möglichst auszuschließen, da sie infolge B. von Mg(OH)Cl, welches seinerseits von Mg unter Entwicklung von H angegriffen wird, Verluste bedingt. OETTEL (*Z. Elektrochem.* 2, 394; *J. B.* 1895, 743). Das bei der Elektrolyse auftretende Cl entfernt man vorteilhaft durch Arbeiten im Vakuum. SPRENGER (*D. R.-P.* 39551 (1886); *Ber.* 20, (1887) 486 (Ref.)). — BERTHAUT (*Engl. Pat.* 3579 v. 6. Sept. 1879; *C.-B.* 1880, 736) elektrolysiert ein Gemisch von $MgCl_2$ mit NaCl. — FELDMANN (*D. R.-P.* 50370 (1888); *Ber.* 23, (1890) 216 (Ref.)) setzt zu dem zu elektrolysierenden Alkalimagnesiumdoppelchlorid noch CaO hinzu.

3. Nach dem Verfahren von MALOVICH (*D. R.-P.* 159632 (1902) und 161428) (1903) wie Baryum, vgl. S. 9.

4. Nach dem Verfahren von GRAETZEL (*D. R.-P.* 58600) zur Darst. von Aluminium (vgl. daselbst).

5. Man formt MgO mit Kohle zu Stäben, welche man wie Bogenlichtkohlen in einen Stromkreis einschaltet. Zur Verhinderung der Einw. der Verbrennungsprodukte der Kohle auf das Metall befindet sich der Apparat im Vakuum oder in einem indifferenten Gasstrome. KNÖFLER u. LEDDERBOGE (*D. R.-P.* 49329 (1889); *Ber.* 23, (1890) 73 (Ref.)).

c) *In kolloidaler Form;* vgl. unter E, b).

d) *Verunreinigungen und deren Beseitigung.* — Das nach a) 1. dargestellte Metall enthält K und ist infolgedessen besonders dehnbar. Das elektrolytisch gewonnene enthält meist Al und Si. Bunsen. Das mit Na gewonnene enthält auch nach dem Umschmelzen noch C, Si, und, falls das $MgCl_2$ mit Hilfe von NH_4Cl dargestellt wurde, auch Mg_3N_2. Sonstadt, Deville u. Caron. Man reinigt es durch Umschmelzen mit $MgCl_2$, Sonstadt (*Dingl.* **169**, 442; *J. B.* **1863**, 737), oder mit einer Schlacke, welche aus $MgCl_2$, NaCl und $CaFl_2$ besteht und welche man, wenn das Mg darin geschmolzen ist, durch Zusatz neuer Mengen von $CaFl_2$ schwer schmelzbar und dickflüssig macht, so daß sie früher erstarrt als das Metall. Auch kann man das rohe Mg mit einer Schlacke aus vorher zusammengeschmolzenem NaCl-KCl schmelzen, auf welcher es bei hoher Temp. schwimmt, beim Abkühlen aber untersinkt. Am vollkommensten reinigt man das Mg durch Destillation. Deville u. Caron destillieren es aus einem Kohleschiffchen bei Weißglut, Sonstadt benutzt dazu zwei eiserne Tiegel, welche durch ein eisernes Rohr verbunden und mit H gefüllt sind und aus deren unterem das Mg in den oberen hineindestilliert wird. — Schließt meist $^2/_3$ seiner Vol. H und etwas CO ein, welche im Vakuum bei Rotglut entweichen. Dumas (*Compt. rend.* **90**, 1027; *J. B.* **1880**, 286).

E. Physikalische Eigenschaften. a) *Kristalloides. Aeusseres.* — Die gewöhnliche, kristalloide Modifikation ist silberweiß, lebhaft glänzend. Bussy. Poliertes Magnesiumblech ist stark glänzend, bläulich oder violett. Deville u. Caron. Auf frischem Bruch ist es bald schwach kristallinisch großblättrig, bald feinkörnig und selbst fadenartig, im ersteren Falle silberweiß und stark glänzend, im anderen Falle matt bläulichgrau. Bunsen. Der durch Verflüchtigung von Mg im evakuierten Rohr mittels elektrischer Entladungen hervorgerufene Metallspiegel ist im auffallenden Lichte glänzend, im durchfallenden gräulichblau. Wright (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **13**, 49; *Ausz. Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 203; *J. B.* **1877**, 170). — Kalischer (*Ber.* **15**, 702; *J. B.* **1882**, 263) konnte durch Aetzen keine Kristallstruktur erkennen. Hexagonal (dihex. bip.) a : c = 1 : 1.6242. Kombination von c{0001}, m{10$\bar{1}$0}, o{10$\bar{1}$1}. (10$\bar{1}$0) : (0001) = *61°56′; (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = 52°21$^1/_2$′. Gleitebene ‖ c. Hlawatsch (*Z. Kryst.* **32**, (1900) 497). Groth (*Chem. Kryst.* **1906**, I, 8).

Dichte, Härte. — $D.^5$ 1.743, Bunsen, 1.75. Deville u. Caron. — Fast so hart wie Kalkspat. Bunsen. Läßt sich zu dünnen Blättchen schmieden, Bussy, läßt sich feilen und hämmern. Liebig. Läßt sich feilen, bohren, sägen und etwas ausplatten, ist jedoch bei gewöhnlicher Temp. kaum duktiler als Zn. Bunsen. Reines Mg ist sehr duktil, rohes ist spröde. Läßt sich nicht zu Draht ziehen, sondern zu solchem auspressen. Deville u. Caron. — Lineare Kompressibilität pro 1 000 000 und 1 Atm. Druck: 1.054. Buchanan (*Proc. Roy. Soc.* **73**, 296; *C.-B.* **1904**, I, 1642).

Einfluss der Wärme. — Schmilzt bei mäßiger Rotglut, Bunsen, etwa beim Schmp. des Zn, Deville u. Caron, gegen 500°, Ditte (*Compt. rend.* **73**, (1871) 108). Schmilzt wenig unterhalb 800°, V. u. A. Meyer (*Ber.* **20**, (1887) 497); Schmp. 632.5 bis 632.8°. Heycock u. Neville (*J. Chem. Soc.* **67**, 160; *J. B.* **1895**, 424). Das geschmolzene Metall ist teigig, wenig beweglich und sehr schwer in Formen zu gießen; gegossene Barren bleiben hohl. Deville u. Caron. — Ist in der Glühhitze flüchtig, Wöhler (*Ann.* **78**, 369; *J. B.* **1851**, 338); der Sdp. liegt nahe demjenigen des Zn, Deville u. Caron, bei etwa 1100°. Ditte. Verflüchtigt sich bei Weißglut in einer Atmosphäre von CO nicht. V. u. A. Meyer. Verdampft bereits vor dem Schmelzen. Cretier (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 2). Zeigt bereits bei gewöhnlicher Temp. eine merkliche Dampfspannung. Roberts-Austen (*Proc. Roy. Soc.* **63**, 447; *C.-B.* **1898**, II, 572). Sublimiert im Vakuum bei Rotglut in meßbaren Kristallen. Dumas (*Compt. rend.* **90**, 1027; *J. B.* **1880**, 286). Läßt sich jedoch nur langsam sublimieren, da es sonst Glas angreift. Schuller (*Wied. Ann.* **13**, 317; *J. B.* **1883**, 132; *Naturw. Ber. Ungarn* **1**, 64; *J. B.* **1884**, 1550). War das Mg unrein, so hinterläßt es beim Destillieren einen schwarzen Rückstand; enthielt es N, so ist das Destillat mit farblosen, durchsichtigen Nadeln von Mg_3N_2 bedeckt. Deville u. Caron. — Wärmeleitfähigkeit bei 0°: 0.3760; bei 100°: 0.3760. Lorenz (*Wied. Ann.* **13**, 422, 582; *J. B.*

1881, 94). — Spec. Wärme zwischen —180 und +20°: 0.2234. NORDMEYER u. BERNOULLI (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* 5, 175; *C.-B.* **1907**, II, 10).

Elektrische Eigenschaften. — Das Mg ist gegenüber den Alkalien und Erdalkalien elektrisch negativ. Elektromotorische Kraft eines Elementes Mg/Br: 2.36 DANIELL, eines solchen Mg/J: 1.57 DANIELL. EXNER (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) **84**, 511; *Wied. Ann.* [2] **15**, 412; *J. B.* **1881**, 89). Das elektrische Leitvermögen ist etwas geringer als dasjenige des Zn. MATTHIESSEN (*Pogg.* **103**, 428; *J. B.* **1858**, 108). Elektrische Leitfähigkeit bei 0°: $24.47 \cdot 10^{-5}$; bei 100°: $17.50 \cdot 10^{-5}$. LORENZ. Ueber den elektrischen Widerstand bei sehr hohen und sehr tiefen Tempp.: NICCOLAI (*Att. dei Linc.* [5] **16**, I, 757; *C.-B.* **1907**, II, 283). Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit zwischen —88.31 und 0°; 0.00390. CAILLETET u. BOUTY (*Compt. rend.* **100**, 1188; *J. B.* **1885**, 257).

Andere physikalische Eigenschaften. — Ueber den Durchmesser des Moleküls: JÄGER (*Monatsh.* **8**, 498; *J. B.* **1887**, 64). — Das Mg zeigt Fluoreszenz, wenn es in W. oder A., nicht in Vaselin oder Petroleum, als Pol eines Induktoriums angewandt wird, und zwar nur an der jedesmaligen Anode. TOMMASINA (*Compt. rend.* **129**, (1899) 957; *C.-B.* **1900**, I, 449). — Durch Einw. eines Druckes von 300 Atmosphären steigt die Temp. um 0.181°. BURTON u. MARSHALL (*Proc. Roy. Soc.* **50**, 130; *J. B.* **1891**, 101). — Auf Glas geschmolzenes Mg adhäriert nach dem Erkalten infolge teilweiser Oxydation nur mangelhaft an dem Glase; durch Reiben läßt es sich jedoch darauf befestigen. MARGOT (*Arch. phys. nat.* **33**, 161; *J. B.* **1895**, 201).

b) *Kolloides.* — Entsteht nach der beim kolloidalen Sb (Bd. III, 2, S. 655) beschriebenen Methode. Sie bildet in absol. Aethyläther ein olivengrünes Sol, das sehr leicht koaguliert. Das Koagulum ist grünschwarz und löst sich in verd. Säuren unter lebhafter Entw. von Wasserstoff. SVEDBERG (*Ber.* **38**, (1905) 3618).

F. Chemisches Verhalten. a) *Gegen Sauerstoff.* — Mg ist an trockener Luft beständig. BUSSY, BUNSEN. Es läuft an der Luft oberflächlich wie Zn an. DEVILLE u. CARON. Stickstoffhaltiges Mg ist nicht luftbeständig. SONSTADT. An feuchter Luft bedeckt es sich oberflächlich leicht mit einer weißen Rinde von $Mg(OH)_2$. BUSSY, BUNSEN. Leitet man einen gereinigten Luftstrom über Mg, welches mit KOH in Berührung ist, so bilden sich salpetrige Säure, O_3 und H_2O_2; ist das Mg mit NH_3 in Berührung, so entsteht Mg_3N_2 sowie eine schwarze Kruste von Suboxyd. KAPPEL (*Arch. Pharm.* [3] **24**, 897; *J. B.* **1886**, 327). — Erhitzt man das Mg etwas über seinen Schmp. an der Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit intensivem, blendend weißem Lichte und weißer Flamme (in welcher sich, besonders wenn man O dazu leitet, indigblaue Funken zeigen, DEVILLE u. CARON) unter B. eines weißen Rauches von MgO. WÖHLER. Größere Stücke lassen sich nur schwierig verbrennen. BUSSY. Magnesiumfeile verbrennt beim Einstreuen in eine Gasflamme. DEVILLE u. CARON. Das Mg verbrennt nur unter besonders günstigen Umständen, z. B. in reinem O, quantitativ zu — äußerst feinverteiltem — Oxyd. Beim Einbringen eines k. festen Körpers in die Magnesiumflamme setzt sich auf diesem ein schwarzer Fleck ab, der von einem weißen Hof von MgO umgeben ist; man kann durch Bewegung der Flamme auf diese Weise Schriftzüge hervorrufen. Der Fleck rührt von metallischem Mg her, was bei der leichten Verbrennbarkeit des Metalls auffällig ist; die Menge des nicht verbrennenden Mg kann sehr erheblich sein. Bei einer Untersuchung der schwarzen Substanz enthielt dieselbe 78 % MgO und 22 % Mg; sie zeigte die Rkk. von fein verteiltem Mg, während ein Suboxyd darin nicht nachweisbar war, besonders, da auch die Abtrennung des MgO von dem Restbestandteil nicht gelang. Mg_3N_2 ist in dem Beschlag in nicht großer, aber deutlich nachweisbarer Menge enthalten. CHRISTOMANOS (*Ber.* **36**, (1903) 2076). Vgl. hierzu PINNOW (*Chem. Ztg.* **27**, 810;

C.-B. **1903**, II, 706). Nach BOBAROVSKÝ (*Ber.* **36**, (1903) 2719) ist n dem schwarzen Beschlag wahrscheinlich ein Suboxyd anzunehmen, vgl. S. 386 bei Suboxyd. — Beim Verbrennen in einem mit Luft gefüllten Cylinder entstehen deutlich nachweisbare Mengen von NO. KÄMMERER (*Ber.* **10**, 1684; *J. B.* **1877**, 199). Bei ungenügendem Luftzutritt bildet sich auch Mg_3N_2. Vgl. besonders bei diesem. MALLET (*Chem. N.* **38**, 39; *J. B.* **1878**, 241). An feuchter Luft bildet sich NH_3. ASLANOGLOU (*Chem. N.* **62**, 99; *J. B.* **1890**, 478).

Magnesiumlicht. — Die Flamme des Magnesiumlichtes gibt im Sonnenlicht einen intensiven Schatten; das aus der Flamme entweichende MgO macht nichtleuchtende Flammen leuchtend. HEUMANN (*Ann.* **184**, (1876) 227). Die Intensität des beim Verbrennen in O entwickelten Lichtes übertrifft diejenige einer Kerzenflamme um das fünfhundertfache; 0.1 g Mg entwickelt beim Verbrennen in O so viel Licht wie 110 Wachskerzen. BUNSEN. Ein Draht von 0.297 mm Durchmesser strahlt beim Verbrennen an der Luft so viel Licht aus wie 74 Stearinkerzen, deren jede 100 g wiegt. 72.2 g Mg vermögen theoretisch zehn Stunden lang das Licht von 74 Kerzen zu liefern. BUNSEN u. ROSCOE (*Pogg.* **108**, (1859) 266). Ueber die Intensität des Magnesiumlichtes vgl. auch TROOST (*Pogg.* **125**, 664; *J. B.* **1865**, 172); VOGEL (*Wied. Ann. Beibl.* **4**, 280; *J. B.* **1880**, 195); EDER (*Ber. Wied. Akad.* **112**, IIa, 249; *C.-B.* **1903**, II, 177). — Die Temp. der Magnesiumflamme beträgt 1335°. ROGERS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **43**, 301; *J. B.* **1892**, 452); daselbst auch über das Verhältnis der Wärmestrahlen zu den Lichtstrahlen im brennenden Mg; hierüber auch BUNSEN u. ROSCOE.

b) *Gegen Wasser und Wasserstoffperoxyd.* — Ausgekochtes k. W. ist ohne Wirkung auf Mg, sd. W. entwickelt etwas Wasserstoff, BUSSY; auch sd. W. wirkt nicht ein. LIEBIG. Das nach BUNSEN dargestellte Mg zersetzt k. W. langsam, nach DITTE (*Compt. rend.* **73**, (1871) 108) zersetzt Mg das W. bei Tempp. oberhalb 70° und Wasserdampf bereits bei nicht besonders hoher Temp. Ueber die Zers. des Wasserdampfes durch Mg als Vorlesungsversuch vgl. LEFFMANN (*Chem. N.* **42**, 118; *C.-B.* **1880**, 661); MOODY (*Proc. Chem. Soc.* **7**, (1891) 20; *Ber.* **25**, (1892) 720 (Ref.)); ROSENFELD (*Ber.* **15**, 160; *J. B.* **1882**, 212; *Ber.* **26**, 59; *J. B.* **1893**, 278). Brennendes Mg erlischt im Wasserdampfe nicht. KESSLER (*Ber.* **2**, 369; *J. B.* **1869**, 193). — Mischt man Magnesiumfeilspäne mit W. und bedeckt sie mit einer Schicht von trockenem Mg, so verbrennen sie beim Anzünden mit einer sehr großen, glänzenden Flamme. DUBOIN (*Compt. rend.* **132**, 826; *C.-B.* **1901**, I, 994). — Der bei der Einw. von W. auf Mg sich entwickelnde H, weniger derjenige, welcher bei der Einw. von HCl auf Mg entsteht, brennt mit grüner Flamme. Bei Einführung einer Porzellanscherbe in die Flamme ist die Färbung besonders deutlich und die Scherbe bedeckt sich mit einem Metallspiegel, der sich schnell unter Weißfärbung oxydiert. Diese Erscheinungen sollen auf die B. einer Verb. von Mg mit H zurückzuführen sein. FRENCH (*Chem. N.* **80**, 254, 261; *J. B.* **1899**, 604).

Ueber Verhalten in CO_2-haltigem W. vgl. unten bei CO_2. — In H_2O_2 löst sich das Mg. WELTZIEN (*Ann.* **138**, 132; *J. B.* **1866**, 107). Schließt man bei der Einw. des H_2O_2 das CO_2 der Luft nicht aus, so beteiligt es sich an der Rk. Die Lsg. wird schnell alkalisch und läßt beim Eindampfen einen nadelförmigen Rückstand eines Karbonates, welches sich in W. wieder löst. WELTZIEN, GIORIGIS (*Att. dei Linc.* [4] **7**, 461; *Gazz. chim. ital.* **21**b, 510; *J. B.* **1891**, 489). Bei völligem Ausschluß von CO_2 tritt gleichfalls Lsg. und alkal. Rk. ein, jedoch sehr viel langsamer, und der beim Eindampfen zurückbleibende flockige Körper löst sich nicht mehr in Wasser. GIORIGIS.

c) *Gegen Stickstoff und dessen Verbindungen.* — N greift in der Kälte nicht an; in der Hitze liefert er Mg_3N_2, vgl. daselbst. In fl. N erlischt brennendes Magnesiumband. ERDMANN (*Ber.* **39**, (1906) 1207). — Wss. NH_3 reagiert in der Kälte nicht. MAACK, PHIPSON. Gasförmiges NH_3 liefert bei Rotglut Mg_3N_2; unterhalb Rotglut bemerkt man äußerlich keine Einw., jedoch schmilzt das Mg dann nicht mehr unterhalb Rotglut und verbrennt beim Anzünden unter heftiger Dekrepitation. WARREN (*Chem. N.* **58**, 297; *J. B.* **1888**, 554). — Wasserfreies $NH_2.OH$ ist auf Magnesiumpulver ohne Einw. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **11**, 18; *J. B.* **1892**, 580). — N_2O unterhält die Verbrennung von Mg, desgl. NO. KESSLER. — NO_2 reagiert mit Magnesiumfeile erst bei dunkler Rotglut unter lebhafter Verbrennungserscheinung. SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* **115**, 236; *J. B.* **1892**, 594). — N_2O_5 wirkt nur wenig ein. WEBER (*Pogg.* **147**, (1872) 113). Kalte HNO_3 entwickelt NO. LIEBIG. Bei der Einw. von HNO_3

entwickelt sich NO, N_2O, N, NH_3 und H, und zwar mehr des letzteren, als bei der Einw. anderer Metalle auf HNO_3 entsteht. Entfernt man aus dem entstandenen Gasgemisch das NO, so läßt sich der Rest durch den elektrischen Funken zur Entzündung bringen. MONTEMARTINI (*Gazz. chim. ital.* 22a, 426; *J. B.* 1892, 603). In HNO_3-Dampf brennt entzündetes Mg mit weißem Lichte weiter. AUSTEN (*Am. Chem. J.* **11**, 172; *Chem N.* **59**, 208; *J. B.* **1889**, 334). Weiteres über Verhalten gegen HNO_3 vgl. unter h). — Stickstoffhaltige Substanzen, organische wie anorganische, liefern beim Erhitzen mit Mg auf Rotglut Mg_3N_2. In dieser Weise reagieren z. B. Bor- und Siliciumnitrid beim Erhitzen unter heftigem Erglühen. Die bei Rotglut beständigen Cyanide des Na, K, Ba, Sr und Ca geben beim Erhitzen die betreffenden Metallcarbide neben Mg_3N_2; die bei Rotglut nicht beständigen Cyanide, z. B. des Zn, Cd, Ni, Co, Pb und Cu reagieren beim Erhitzen unter heftiger Glüherscheinung und B. von Metall, Mg_3N_2 und Kohle; die am leichtesten zersetzlichen Cyanide, z. B. des Ag und Hg, zerfallen zuerst in Metall und $(CN)_2$, welch letzteres dann unter heftiger Explosion auf das Mg einwirkt. EIDMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **59**, 1; *J. B.* **1899**, 604).

d) *Gegen Schwefel und dessen Verbindungen.* — Mg setzt sich mit elementarem S oder mit Lsg. von S in CS_2 in der Kälte nur höchst unbedeutend um. ORLOWSKI (*J. russ. Phys. Ges.* **1881**, [1] 547; Ref. *Ber.* **14**, (1881) 24). Schwefel vereinigt sich mit fein zerschnittenem Mg allmählich bei Anwendung eines Druckes von 6500 Atmosphären; dabei entsteht vielleicht ein Polysulfid. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **5**, 492; *Ber.* **16**, 999; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, 641; *Chem. N.* **48**, 66; *J. B.* **1883**, 29). — Mg läßt sich nicht mit S zusammenschmelzen, LIEBIG; auch mit Magnesiumfeile vermengter S verdampft beim Erhitzen ohne einzuwirken. PHIPSON (*Proc. Roy. Soc.* **13**, 217; *J. B.* **1864**, 192). REICHEL (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, 55; *J. B.* **1875**, 200). Wirft man aber S auf glühendes Mg, so entsteht unter glänzender Feuererscheinung MgS. Im Schwefeldampfe verbrennt Mg sehr lebhaft. BUNSEN. PARKINSON (*J. Chem. Soc.* [2] **5**, 127; *J. B.* **1867**, 194). Brennendes Mg brennt in einer Atmosphäre von H_2S weiter. KESSLER (*Ber.* **2**, 369; *J. B.* **1869**, 193). — Glühendes Mg zeigt in SO_2 lebhafte Lichterscheinung und bildet unter Abscheidung von S und Gewichtszunahme ein Prod., welches mit HNO_3 rote Dämpfe entwickelt und $MgSO_4$ enthält. PARKINSON. In SO_2 brennt Mg weiter, KESSLER, mit blendend weißem Lichte; der Rückstand enthält Sulfat, Sulfit und Sulfid. UHL (*Ber.* **23**, (1890) 2151). In wss. SO_2 löst sich Mg unter B. von Sulfit, Thiosulfat und Trithionat. SCHWEIZER (*Am. Chemist* [2] **1**, 296; *C.-B.* **1871**, 388). — Bei Ggw. von absol. A. liefert SO_2 MgS_2O_4. BILLY (*Compt. rend.* **140**, 936; *C.-B.* **1905**, I, 1360). — SO_3-Dämpfe geben beim Ueberleiten über glühendes Magnesiumpulver SO_2, MgO und MgS. BRÜCKNER (*Monatsh.* **26**, 675; *C.-B.* **1905**, II, 383). — Konz. H_2SO_4 löst nur schwierig, BUNSEN, unter Entwicklung von SO_2, LIEBIG; bei der Einw. der H_2SO_4 kann auch B. von H_2S und Schwefel stattfinden. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, 68; *J. B.* **1891**, 262).— Kalte Salpeterschwefelsäure greift nicht an. BUNSEN. — Weiteres über Einw. der H_2SO_4 vgl. h).

e) *Gegen Halogene und deren Verbindungen.* — In (feuchtem) Chlorgas entzündet sich Mg. LIEBIG. Erhitztes Mg verbrennt in Cl. BUNSEN. In k. Cl bleibt es eine Zeitlang glänzend. WANKLYN u. CHAPMAN (*J. Chem. Soc.* [2] **4**, 141; *J. B.* **1866**, 169). Trockenes Cl greift nicht an. COWPER (*J. Chem. Soc.* **43**, 153; *Chem N.* **47**, 70; *J. B.* **1883**, 279). Flüssiges Cl war nach viermonatlichem Einw. bei 15° ohne jede Wirkung geblieben. GAUTIER u. CHARPY. Ueber Mg als Chlorüberträger vgl. WILLGERODT (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, 359; *J. B.* **1885**, 583). — Wss. HCl löst das Mg sehr leicht, BUNSEN; vgl. hierüber unter h). — Eine

frisch bereitete Lsg. von Chlorkalk, D. 1.04, bewirkt eine langsame Entwicklung von fast reinem H, eine solche von HOCl bewirkt schnelle Auflösung unter B. von $Mg(OCl)_2$ und fast reinem Wasserstoff. WHITE (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, 132; *C.-B.* **1903**, I, 688). — Beim Lösen in wss. $HClO_3$ gehen etwa $^{19}/_{20}$ des Mg in Chlorat über, während der Rest zur Reduktion der $HClO_3$ verbraucht wird. HENDRIXSON (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 747; *C.-B.* **1904**, II, 815). — NOCl greift weder in der Kälte noch bei 100° an. SUDBOROUGH (*J. Chem. Soc.* **59**, 655; *J. B.* **1891**, 428). — Fl verwandelt unter lebhaftem Erglühen in $MgFl_2$. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, 880; *J. B.* **1891**, 399). — Bromwasser veranlaßt sofort eine regelmäßige Entwicklung von H unter B. eines Oxybromides. Trockenes, fl. Br ist dagegen noch nach Jahren ohne merkliche Einw. GAUTIER u. CHARPY (*Compt. rend.* **113**, 597; *J. B.* **1891**, 394); WANKLYN u. CHAPMAN (*J. Chem. Soc.* [2] **4**, 141; *J. B.* **1868**, 189); in Bromdampf verbrennt erhitztes Mg schwieriger als in Chlorgas. BUNSEN. — Jod läßt sich von Mg abdestillieren, ohne das Rk. eintritt, PHIPSON; im Joddampf verbrennt das Mg sehr lebhaft. BUNSEN. Eine Lsg. von J färbt sich bei Ggw. von Mg grün unter B. von MgJ_2. FAKTOR (*Pharm. Post* **38**, 153; *C.-B.* **1905**, I, 1305). Eine ätherische oder alkoholische Lsg. von J wirkt in der Wärme sehr langsam auf Mg. WANKLYN u. CHAPMAN. Führt man brennendes Mg in gasförmigen HJ ein, so brennt es einen Augenblick weiter und erlischt hierauf. AUSTEN (*Am. Chem. J.* **11**, 270; *J. B.* **1889**, 333). Mit k. wss. HJO_3 entwickelt Mg Jod und H, wobei Erwärmung stattfindet; auch sehr verd. wss. HJO_3 färbt sich noch gelb unter Freiwerden von Jod. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, (1890) 154).

f) *Gegen Phosphor, Bor und Silicium, bzw. deren Verbindungen.* — B_2S_3 reagiert unterhalb Rotglut sehr lebhaft unter B. von Bor und MgS. MOISSAN (*Compt. rend.* **115**, 203; *J. B.* **1892**, 641). — P_3N_5 liefert beim Erhitzen Phosphid. STOCK u. HOFFMANN (*Ber.* **36**, (1903) 314). — $POCl_3$ reagiert schon bei gewöhnlicher Temp. unter B. von PCl_3, $MgCl_2$, $Mg_3(PO_4)_2$ und einer roten Substanz, wahrscheinlich Phosphoroxyd; bei 100° ist die Rk. energischer. REINITZER u. GOLDSCHMIDT (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) **81**, 820; *Ber.* **13**, 845; *J. B.* **1880**, 274). — Si vereinigt sich mit Mg bei gemeinsamem Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung. WINKLER (*Ber.* **23**, (1890) 2642). — $SiCl_4$ wirkt selbst bei 67-stündigem Erhitzen auf 390° bis 400° sehr wenig ein, doch hatte sich etwas Si gebildet. RAUTER (*Ann.* **270**, 236; *J. B.* **1892**, 645).

g) *Gegen Kohlenstoff und dessen Verbindungen.* — Ueber das Verhalten gegen C vgl. das Carbid. WINKLER. — Ueber Löslichkeit in (unreinem) Petroleum: ENGLER (*Tagebl. der Vers. der Naturforsch. u. Aerzte, Baden-Baden* **1879**, 192; *C.-B.* **1880**, 219). Reines Petroleum löst Mg bei Ggw. von O innerhalb vier Monaten nicht merklich. ENGLER u. KNEIS (*Dingl.* **263**, 193; *J. B.* **1887**, 2501). — CS_2-Dämpfe liefern bei sehr hoher Temp. MgS. CAVAZZI (*Memorie Akad. Bologna, Sez. sc. Natur.* [4] **7**, 27; *C.-B.* **1887**, 888). — Löst sich in k. verd. Essigsäure. LIEBIG. Die Auflösung in Essigsäure wird durch Zusatz von $K_2Cr_2O_7$, je nach der Menge desselben, verlangsamt oder ganz verhindert; die zur Passivierung notwendige Menge $K_2Cr_2O_7$ wächst mit der Konz. der Säure. Die Passivierung wird aufgehoben, wenn man die Lsg. mit Chloriden oder auch mit $MgSO_4$ versetzt, oder wenn man das Mg zur Anode macht. LOHNSTEIN (*Z. Elektrochem.* **13**, 613; *C.-B.* **1907**, II, 1309). — Wird weder von wasserfreier HCN, noch von einer Lsg. von SO_3 in wasserfreier HCN angegriffen, dagegen greift eine solche von HCl oder von rauchender Schwefelsäure in HCN das Mg an. KAHLENBERG u. SCHLUNDT (*J. Phys. Chem.* **6**, 447; *C.-B.* **1903**, I, 2).

h) *Lösungsgeschwindigkeit in Säuren.* — Die Lösungsgeschwindigkeit in Säuren bei verschiedener Konz. nimmt schneller zu als die Konz. der Säure. Ueber Lösungsgeschwindigkeit in verschiedenen Säuren gleicher Konz.: KAJANDER (*Ber.* **13**, 2387; *J. B.*

1880, 11). Bei Ggw. indifferenter Fremdsalze in der Lsg. ist die Lösungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der inneren Reibung der Lsg. Durch Temperaturerhöhung wird die Lösungsgeschwindigkeit um soviel beschleunigt, als die Reibung des Mittels sie verzögert. Aequivalente Mengen Säure lösen, unabhängig von der Natur der angewandten S., in gleichen Zeiten ihrer Basizität äquivalente Mengen Mg. Die Zunahme der Konz. der S. bedingt auch eine Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit, bis zu einem Maximum, welches bei anorganischen Säuren ausgeprägter ist als bei organischen. Bei noch höherer Konz. der S. wird die Lösungsgeschwindigkeit wieder geringer. Bei solchen Säuren aber, welche, wie H_2SO_4 oder HCl, das Metall unter großer Wärmeentwicklung lösen, finden sich zwei Maxima verschiedener Konzentration. Kajander (*J. russ. Phys. Ges.* **1881**, [1] 246, 331, 457; *Ber.* **14**, 2053, 2676; Ref. nach *J. B.* **1881**, 24; vgl. auch *Bull. soc. chim.* [2] **35**, 169; *J. B.* **1881**, 211). Vgl. auch oben bei Essigsäure.

i) *Gegen die Hydroxyde und Karbonate der Alkalien und die Oxyde der Elemente der ersten vier senkrechten Reihen des periodischen Systems.* — Bei den folgenden Reduktionen wurden die zu reduzierenden Verbb. im einseitig geschlossenen Rohr oder auch im H-Strom mit der ihrem Sauerstoffgehalt entsprechenden Menge Mg erhitzt. α) *Alkalihydroxyde und -karbonate.* — Mit Li_2CO_3 heftige, explosionsartige Verpuffung, begleitet von Feuererscheinung und gewaltsamem Umherschleudern der Masse; das entstehende Li vergast sich vollkommen und verschwindet scheinbar. Mit Na_2CO_3 ist die Rk. etwas energisch, so daß sich ein Teil des verdampfenden Metalls im kälteren Teil des Rohres wieder kondensiert, (sogar auf einer Spiritusflamme, Phipson (*Chem. N.* **93**, 119; *C.-B.* **1906**, I, 1396) war Na_2CO_3 bereits reduzierbar; auch Geuther). — Mit K_2CO_3 tritt die Reduktion bereits bei gelindem Erhitzen ein; sie verläuft ohne Feuererscheinung und ohne wesentliche Verflüchtigung des Kaliums. — Rb_2CO_3 wird bei gelindem Erhitzen nicht, bei stärkerem in ruhiger Weise reduziert, indem schwaches Aufglühen stattfindet; das gebildete Rb verflüchtigt sich teilweise (vgl. übrigens Bd. II, 1, S. 194, Darst. 4) und 5). — Cs_2CO_3 wird nicht reduziert. Winkler (*Ber.* **23**, (1890) 44). Neueren Angaben gemäß wird auch Cs_2CO_3 sehr leicht reduziert; vgl. diesbezügl. Literatur Bd. II, 1, S. 216. Bei diesen Reduktionen bildet sich Alkalimetall, MgO und Kohle. Die Angabe von Warren (*Chem. N.* **60**, 187; *J. B.* **1889**, 2309), daß Mg zwar die Oxyde der Schwermetalle, nicht aber diejenigen der Alkali- und Erdalkalimetalle reduziere, ist demnach unrichtig. Winkler.

Wss. Lsgg. von Alkalien wirken in der Kälte nicht ein. Maack (*Verhalten des Mg und Al zu Salzlösungen, Göttingen* **1862**); Phipson; wss. Ammoniumkarbonat löst unter Entw. von Wasserstoff, Wöhler, Lsgg. von $KHCO_3$ oder besser $NaHCO_3$ lösen das Mg unter Gasentwicklung. Ballo (*Ber.* 15, 3003; *J. B.* 1882, 252); Giorgis (*Att. dei Linc.* 7a, 461; *Gazz. chim. ital.* **21** b, 510; *J. B.* **1891**, 489).

β) *Sonstige Oxyde von Metallen der ersten Gruppe.* — Cu_2O wird mäßig stark reduziert, wobei gefahrlose Verpuffung stattfindet, die von Feuererscheinung und teilweisem Fortschleudern der M. begleitet ist. — Ag_2O wird explosionsartig reduziert, wobei Knall und blitzartige Lichterscheinung erfolgt. — Au_2O zerfällt ohne Mitwirkung des Mg ruhig in seine Elemente.

γ) *Oxyde von Metallen der zweiten Gruppe.* — BeO erfährt ruhig verlaufende, von dunkler Färbung und schwachem, aber deutlich sichtbarem Erglühen begleitete, unvollkommene Reduktion. — MgO wird nicht verändert. — CaO wird fast vollkommen reduziert, wobei jedoch keine Glüherscheinung, sondern nur eine Graufärbung zu bemerken ist; die Rk. verläuft sehr ruhig (schon von Parkinson beobachtet). — SrO verhält sich ebenso, doch sieht man eine geringe, sich langsam durch die M. fortpflanzende Glüherscheinung. — Bei BaO ist das Erglühen lebhaft, die Rk. ziemlich heftig, von teilweisem Umherschleudern der M. begleitet; die Reduktion ist sehr weitgehend. — ZnO wird explosionsartig unter Knall und Flammenbildung reduziert, indem die M. fortgeschleudert wird. — Mit CdO ver-

läuft die Reduktion unter zischendem Geräusch und Glüherscheinung quantitativ, ohne daß Umherschleudern der M. eintritt. — HgO veranlaßt schußartige Verpuffung, begleitet von Knall und Flammenbildung, sowie vollkommene Verdampfung des entstehenden metallischen Hg. WINKLER (*Ber.* **23**, (1890) 120).

δ) *Oxyde von Elementen der dritten Gruppe.* — B_2O_3 wird beim Erhitzen mit Mg zu einer schwarzen, mit W. kein brennbares Gas liefernden M. reduziert. PHIPSON (*Proc. Roy. Soc.* **13**, 217; *J. B.* **1864**, 192); vgl. auch GEUTHER (*Jenaische Z.* 2, 209; *J. B.* **1865**, 126) sowie WARREN (*Chem. N.* **60**, 187; *J. B.* **1889**, 2309). Das Glühprodukt ist reich an Bor. GATTERMANN (*Ber.* 22, (1889) 195). Nach WINKLER (*Ber.* 23, (1890) 772) ist das Glühprod., entgegen den Angaben von GEUTHER, kein reines B, sondern Magnesiumborid von verschiedener Zus. und verschiedenem Verhalten gegen Säuren; mit HCl entwickelt das Prod. borhaltigen Wasserstoff. Als Nebenprodukt erhält man bei dem Glühprozeß Magnesiumborat. WINKLER. Schmilzt man jedoch B_2O_3 bei Rotglut mit Mg, so wird es zu B reduziert. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] 6, 296; *Ber.* 29, (1896) 259 (Ref.)). Ein Gemenge von 2.5 T. B_2O_3 mit 1 T. Mg reagiert beim Anzünden an einer Stelle, auch in einer Atmosphäre von H, sehr lebhaft unter Fortpflanzung der Rk. DUBOIN (*Compt. rend.* **132**, 826; *C.-B.* **1901**, I, 994). — Al_2O_3 wird in der Glühhitze unter Feuererscheinung reduziert. PARKINSON. Es bildet sich ein dunkelfarbiges Pulver, welches je nach der Menge der angewandten Materialien entweder feinverteiltes Al oder das Suboxyd AlO enthält; in letzterem Falle entsteht als Nebenprodukt Spinell. WINKLER (*Ber.* **23**, (1890) 780). — Y_2O_3 wird unter schwacher Glüherscheinung ruhig und scheinbar vollständig reduziert. — La_2O_3 verhält sich ähnlich, doch ist das Erglühen etwas lebhafter. — Ga_2O_3 wird unter zischendem Geräusch und teilweiser Umherschleuderung der M. reduziert. — In_2O_3 reagiert heftig unter Zischen, Feuererscheinung und schußartigem Fortschleudern der M.; das Glasrohr wird bei der Rk. zertrümmert. Ein niederes Oxyd wurde hierbei nicht gewonnen. Tl_2O_3 wird bereits vor der Einw. des Mg zu Tl_2O reduziert, welches dann nur unvollkommene Reduktion zu Metall erleidet (vgl. auch unter k)). WINKLER.

ε) *Oxyde von Elementen der vierten Gruppe.* — Brennendes Mg erlischt in CO. KESSLER (*Ber.* 2. (1869) 369). CO wird durch glühendes Mg unter Abscheidung von C und lebhafter Lichterscheinung reduziert, PARKINSON; wird selbst bei Weißglut nicht reduziert, V. u. A. MEYER (*Ber.* **20**, (1887) 497); wird bei hoher Temp. unter nicht sehr starker Glüherscheinung reduziert, WINKLER (*Ber.* **23**, (1890) 2642), teilweise reduziert. CRETIER (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 2). — CO_2 wird unter lebhafter Lichterscheinung zu C reduziert. PARKINSON; V. u. A. MEYER; WINKLER. Dabei entsteht meistens außer amorphem C noch Magnesiumcarbid. Auch auf festem CO_2 verbrennt Mg mit äußerst heller Flamme; der grau gefärbte Rückstand gibt beim Auflösen in HCl schwarze Flocken von Kohle. BRUNNER (*Ber.* **38**, (1905) 1432). Magnesiumdraht, welcher sich in destilliertem W. befindet, löst sich beim Durchleiten von CO_2 auf, indem sich H entwickelt, wobei sich aber kein $MgCO_3$ ausscheidet. KAPPEL (*Arch. Pharm.* [3] 25, 448; *J. B.* 1887, 443); BALLO (*Ber.* **15**, 3003; *J. B.* **1882**, 252); GIORGIS (*Att. dei Linc.* 7 a, 461; *Gazz. chim. ital.* 21 b, 510; *J. B.* **1891**, 489). Mit Wasserdampf gemischtes CO_2 wird vollständig zersetzt. CRETIER. Vgl. auch bei Mg_3P_2 und WARTHA (*Ber.* 4, 94; *J. B.* **1871**, 196). Im Gemenge mit Karbonaten findet die Reduktion des CO_2 unter Verpuffung statt. Der bei der Reduktion abgeschiedene C enthält regelmäßig Carbid. — SiO_2 wird durch Mg bereits beim Erhitzen auf der Spiritusflamme reduziert. PHIPSON (*Chem. N.* **93**, 119; *C.-B.* **1906**, I, 1396); auch GEUTHER, WARREN. Die Reduktion verläuft unter Feuererscheinung und teilweisem gewaltsamem Fortschleudern des Reduktionsprodukts, welches an den kühler gebliebenen Stellen die blaugraue Farbe von Siliciummagnesium, an der höher erhitzten die braune des

amorphen Si aufweist. Durch Anwendung eines Ueberschusses von SiO_2 oder nochmaliges Erhitzen mit Mg kann man das Prod. frei von Magnesiumsilicid erhalten. WINKLER (*Ber.* **23**, (1890) 2652). — TiO_2 wird in der Glühhitze unter Feuererscheinung reduziert. PARKINSON. Die Reduktion vollzieht sich unter lebhaftem, aber ruhigem Erglühen; es entsteht kein Ti, sondern TiO und $MgTiO_3$; bei ungenügendem Zusatz von Mg können auch andere Oxyde des Ti entstehen; Titanmagnesium bildet sich auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Mg nicht; über die hierbei entstehenden Verbb. vgl. Kap. Titan. — ZrO_2 läßt sich durch Mg schon beim Erhitzen mit der Spiritusflamme reduzieren. PHIPSON. Die Rk. verläuft unter mäßigem Erglühen und ist nicht vollständig. Wird die Reduktion in einer Atmosphäre von H vorgenommen, so bildet sich ZrH_2. Zirkonmagnesium entsteht nicht. WINKLER (*Ber.* **23**, (1890) 2664). — CeO_2 wird je nach der angewandten Menge des Mg zu Ce_2O_3 oder Ce reduziert; Cermagnesium entsteht nicht, dagegen kann sich auch hier CeH_2 bilden. — ThO_2 gibt unter sehr schwacher Glüherscheinung unvollkommene Reduktion zu Metall, bzw. B. von ThH_2. — GeO_2 wird heftig, unter Knall und Rauchbildung zu staubförmigem Ge reduziert. — SnO_2 liefert, unter schußartiger Verpuffung Feuererscheinung und Umherschleudern der M., sowie Zertrümmerung des Gefäßes, metallisches Sn. — PbO_2 wird mit gefahrvoller Heftigkeit unter Feuererscheinung, Rauchbildung, lautem Knall und Fortschleudern der M. zu Pb reduziert. WINKLER (*Ber.* **24**, (1891) 873).

k) *Gegen Salze, teils in wässriger Lsg., teils bei trockenem Erhitzen.* α) *Allgemeines über das Verhalten gegen wässrige Salzlösungen.* — Mg fällt aus den neutralen wss. Lsgg. zahlreicher Metallsalze die Metalle, indem es sich selbst auflöst, teils in regulinischem Zustande, teils in Form von Hydroxyden oder basischen Salzen. Hierbei findet meist Entwicklung von H statt, welche durch Zusatz von Ammoniumverbindungen vergrößert wird. Diese Entwicklung rührt nach COMMAILLE (*Compt. rend.* **63**, 556; *J. B.* **1866**, 171) sowie nach CAVEN (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 232; *C.-B.* **1900**, I, 166) davon her, daß sich das gefällte Fremdmetall auf dem Mg ablagert und damit ein galvanisches Element bildet, welches die Zers. des H_2O bewirkt. Nach PLATNER (*Elektrochem. Z.* **4**, 218; *C.-B.* **1898**, I, 431) kann die Entwicklung des H durch Hydrolyse der betr. Salzlsg. erklärt werden. Diese veranlaßt auch die B. von $Mg(OH)_2$ bei Ggw. von $CuSO_4$-Lsg. DIVERS (*Proc. Chem. Soc.* **1897/98**, Nr. 190, 57). Nach KAHLENBERG (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 380; *C.-B.* **1903**, I, 1250) ist die auf der Hydrolyse beruhende Erklärung allein nicht ausreichend, da wenigstens die Lsgg. der Alkalien und Erdalkalien wohl keine freie S. enthalten, sondern höchstens die Lsgg. von Schwermetallsalzen. Zudem ändert Zugabe von etwas Alkali nichts an dem Verlauf der Entwicklung des H. Auch eine speziell für die Wrkg. der Ammoniumsalze gegebene Erklärung von MOURAOUR (vgl. unten) ist nach KAHLENBERG unzulässig. Er faßt den Lösungsprozeß auf als eine Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel, wobei die Lsg. als chemische Verb. von Gelöstem und Lösungsmittel in variablem Verhältnis zu betrachten sei. Wird W. chemisch an die gelöste Substanz gebunden, so hängt die Stärke der Einw. von Mg auf dasselbe von der Affinität zwischen Mg und der Lsg. ab; daher ist die Einw. bei verschiedenen Lsgg. verschieden. KAHLENBERG. ROBERTS u. BROWN (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 801; *C.-B.* **1903**, II, 822) untersuchten die quantitativen Verhältnisse bei der Einw. von Mg auf Lsgg. Sie fanden, daß reines, ausgekochtes W. das Mg überhaupt nicht angreift, während gashaltiges W. schwankende Mengen von H entwickelt. Die Chloride der Alkalien, Erdalkalien und des Mg liefern die dem Mg äquivalente Menge H, ebenso verhalten sich die Sulfate, welche jedoch sehr viel langsamer

reagieren. Die Entwicklung des H wird durch wachsende Konz. der Lsg. beschleunigt, jedoch nicht proportional mit dem Anwachsen der Konz.; die Schnelligkeit der Einw. entspricht der Reihenfolge Mg, Ba, Sr, Ca, Na, K. ROBERTS u. BROWN. Vgl. auch unter h). Auch KAHLENBERG untersuchte die bei der Einw. von Mg auf Salzlsgg. entstehende Entwicklung von H quantitativ. Außer anorganischen Salzlösungen benutzte er noch solche von Glycerin, Rohrzucker, Mannit, A. und Harnstoff, welche z. T. anfangs beschleunigend, dann verzögernd auf die Entwicklung einwirken. A. wirkt bedeutend stärker als reines W.; bei Anwendung von Harnstoff entsteht auch NH_3. KAHLENBERG. BRYANT (*Chem. N.* **79**, 75; *C.-B.* **1899**, I, 659) erhielt beim Studium der Verdrängung von Metallen aus Salzlösungen durch Mg wegen der hierbei verschiedenen Entwicklung des H keine vergleichbaren Zahlen.

Im folgenden werden die speziellen Daten mitgeteilt, welche teilweise sehr widersprechend sind: In regulinischer Form werden aus den Lsgg. durch Mg gefällt: Se, Sb, As, Bi, Mn, Fe, Zn, (letzteres nicht aus alkal. Lsg.), Cd, Tl, Sn, Pb, Te, Co, Ni, Cu, Ag, Pt, Pd, Au; als Oxyde werden gefällt Cr, Ur; reduziert, aber nicht gefällt werden Mo und W. Vgl. hierüber MAACK (*Verhalten des Mg und Al zu Salzlsgg.*, *Göttingen* **1862**); PHIPSON (*Proc. Roy. Soc.* **13**, 217; *J. B.* **1864**, 192); ROUSSIN (*J. Pharm.* [4] **3**, 413; *J. B.* **1866**, 170); COMMAILLE (*Compt. rend.* **63**, 556; *J. B.* **1866**, 171); BÖTTGER (*Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt* **1868/69**, 87; **1873/74**, 25; *J. B.* **1869**, 919; *C.-B.* **1875**, 306); SCHEIBLER (*Ber.* **2**, 295; *J. B.* **1869**, 918). Abweichende Resultate erhielt KERN (*Chem. N.* **33**, 112, 236; *J. B.* **1876**, 236; *C.-B.* **1876**, 100, 322, 578): nach ihm bedeckt sich Mg in wss. $Pb(NO_3)_2$ schnell mit pulverigem Pb, in wss. $Sr(NO_3)_2$ erst in zwei Tagen mit $Sr(OH)_2$, in $HgCl_2$ mit einem grauen Nd., der beim Erhitzen rot wird; in $PtCl_4$ entwickelt sich H und es scheidet sich Pt und PtO_2 aus; mit $FeCl_3$ bildet sich $Fe(OH)_3$; mit Zn-Salzen $Zn(OH)_2$; mit NaCl-Lsg. entsteht NaOH unter langsamer Entwicklung von H; Manganosalze liefern braunes Manganomanganioxyd; Uransalze gelbes Uranoxyd; eine Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ gibt nur langsam $MgCr_2O_7$ und KOH; Al-Salze wirken nur sehr schwach; in Cu-Lsg. bedeckt sich Mg schnell mit metallischem Cu; in NH_4Cl-Lsg. wird sehr schnell H entwickelt; Pd-Lsg. liefert H, PdO, Pd und PdH_2. KERN. — In wss. NH_4Cl löst sich Mg unter H-Entwicklung. WÖHLER. Vgl. hierüber auch SANTI (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 673; *C.-B.* **1904**, II, 1625). — Nach MOURAOUR (*Compt. rend.* **130**, 140; *C.-B.* **1900**, I, 395), bewirkt keine Entwicklung von H die Lsg. von NH_4Fl; sehr langsame diejenige von $BaCl_2$, $CaCl_2$, KCl, $K_3Fe(CN)_6$, $NaNO_2$, $Na_2S_2O_3$ und Na_2HPO_4; schwache Entwicklung bewirkt die Lsg. von Seignettesalz, starke diejenige von Natriumacetat, Borax, Alaun und Chromalaun; sehr starke diejenige von Ammoniumkarbonat, NH_4Cl, $(NH_4)_2C_2O_4$, $(NH_4)_2S$, sowie von Na_2CO_3. MOURAOUR. — Mit Lsgg. von NH_4-Salzen entwickelt sich H unter B. von Ammoniumdoppelsalzen. Analog reagiert eine Lsg. von NH_2OH,HCl. Lsgg. von $Hg(CN)_2$ geben H, Hg und HCN, sowie $Mg(CN)_2$. Lsg. von $HgCl_2$ ergibt H, HgO, Hg_2O und Quecksilberoxychlorid. Au und Pt werden aus den Lsgg. quantitativ gefällt. In einer Ni-Lsg. färbt sich Magnesiumband langsam grün unter B. von $Ni(OH)_2$. In einer Co-Lsg. färbt es sich anfangs blau (basisches Co-Salz), später schwarz (metallisches Co). Aus Fe-Lsgg. wird unter lebhafter H-Entwicklung Fe_3O_4 und metallisches Fe gefällt. Aus Cu-Lsg. unter Entwicklung von H teils metallisches Cu, teils blaues, basisches Cu-Salz. KCl-Lsg. gibt unter H-Entwicklung KOH und Kaliummagnesiumchlorid. Aus Ag- und Pb-Lsgg. fallen die Metalle ohne H-Entwicklung. Pd-Lsg. wird unter H-Entwicklung entfärbt. Arsenite geben As, AsH_3 uud H; Arsenate geben einen Nd. von Magnesiumarsenat. Aus Al-Salzen wird $Al(OH)_3$ ausgeschieden. Ganz reines, CO_2-freies W. gibt keinen H. Eine

Lsg. von HJO_3 färbt sich anfangs gelb und wird dann unter B. eines braunen Nd. farblos; dieser enthält $Mg(OJ)_2$, die Lsg. enthält MgJ_2 und $Mg(JO_3)_2$. VITALI (*L'Orosi* 18, 289; *C.-B.* 1895, I, 14). — $MgCl_2$ reagiert unter Entwicklung von H und Abscheidung von $Mg(OH)_2$; über die Gründe des Auftretens des $Mg(OH)_2$ vgl. oben, PLATNER. Wie die Lsg. des $MgCl_2$ reagiert auch diejenige des Sulfats, Acetats und Nitrats. LEMOINE (*Compt. rend.* **129**, 291; *C.-B.* **1899**, II, 516). Nach HARTLEY (*Chem. N.* **14**, 73; *J. B.* **1866**, 172) werden Nitrate in wss. Lsg. zu Nitriten reduziert. — Zn, Fe, Co, Ni und Mn werden aus der essigsauren Lsg. quantitativ gefällt. WARREN. Auch die Ausfällung von Cu, Au und Pt läßt sich zur quantitativen Bestimmung dieser Metalle verwerten. BORG (*Compt. rend.* **116**, 1524; *Ber.* 26, (1893) 728). — Lsgg. von Zn-, Cd-, Stanno-, Stanni- und Be-Salzen geben die entsprechenden Hydroxyde. Tl-Salze geben metallisches Tl; Thalliumalaun gibt später auch $Tl(OH)_3$. Ag-Salze geben Ag, Bi-, Au- und Pt-Salze liefern die entsprechenden Metalle. FAKTOR (*Pharm. Post* 38, 175; *C.-B.* **1905**, I, 1305). Bei den beiden letzteren läßt sich die Ausfällung quantitativ gestalten. FAKTOR (*Pharm. Post* 38, 175; *C.-B.* **1905**, I, 1305). — Uranyllösungen geben gelbes UO_2,H_2O. $K_3Fe(CN)_6$ wird in $K_4Fe(CN)_6$ verwandelt. — Eine Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ wird in K_2CrO_4 verwandelt. $KMnO_4$ wird reduziert. Lsgg. von Sb-Salzen geben schwarzes, flockiges Sb und entwickeln H und SbH_3. FAKTOR. — Vgl. auch β) und γ).

β) *Spezielles Verhalten gegen Sulfide, Sulfate und Thiosulfate.* 1. *Bei trockenem Erhitzen.* — Alkalisulfite geben mit Mg beim Erhitzen Sulfid und Sulfat; $ZnSO_3$ und andere Schwermetallsulfite liefern SO_2, Oxyd, Sulfid und Sulfat. BRÜCKNER (*Monatsh.* 26, 675; *C.-B.* **1905**, II, 383). — Alkalisulfate geben beim Glühen mit Mg im N-Strome Polysulfid, Thiosulfat und S, aber kein SO_2, auch nicht beim Glühen an der Luft; die Sulfate der Erdalkalien, des Mg, Zn, Al und Ni geben auch SO_2 sowie Oxyd; bei $CuSO_4$ entsteht außerdem metallisches Cu; bei den Sulfaten des Mn und Fe entstehen höhere Oxydationsstufen dieser Metalle, SO_2, S, Thiosulfat und Sulfid. Zahlreiche Sulfate reagieren schon beim Zusammenreiben unter Knistern und Funkenbildung; die in der Kälte entstehenden Reaktionsprodukte sind nicht immer mit den beim Erhitzen entstehenden identisch; so entsteht mit $NiSO_4$ in der Kälte glatt NiS und MgO, beim Erhitzen aber NiS, SO_2, S usw. Wahrscheinlich werden die Sulfate bei höherer Temp. zuerst zu Sulfiden reduziert, durch deren Zers. alsdann SO_2 entsteht. BRÜCKNER. — Beim Glühen mit $Na_2S_2O_3$ entsteht Sulfid und Sulfat. FAKTOR (*Pharm. Post.* 38, 527; *C.-B.* **1905**, II, 1219).

2. *Bei der Digestion in Lösung.* — Vgl. auch oben, α). — $CuSO_4$ gibt CuOH, Cu, basisches Kupfersulfat, $MgSO_4$ und Wasserstoff. Bei 0° wird jedoch nur CuOH erhalten. TOMMASI (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, 885; *C.-B.* **1899**, II, 1094). Der B. von Cu_2O geht nach DIVERS diejenige von Cu_2SO_4 voraus. Die Umsetzung mit $CuSO_4$ erfolgt wahrscheinlich nach: $2Mg + 2CuSO_4 + H_2O = 2MgSO_4 + Cu_2O + H_2$; bei großer Verdünnung fallen auch basische Salze. CLOWES u. CAYEN (*Proc. Chem. Soc.* **13**, Nr. 184, S. 221; *J. B.* **1897**, 954; *Chem. N.* 78, 155; *C.-B.* **1898**, II, 851). Die Ausfällung des Cu ist niemals quantitativ; günstigsten Falles beträgt sie bei Verwendung h. konz. Lsgg. 70%. BRYANT (*Chem. N.* 76, 30; *J. B.* **1897**, 954). — $ZnSO_4$ gibt $Zn(OH)_2$, basisches Zinksulfat, Zn, $MgSO_4$ und H. — $FeSO_4$ gibt $Fe(OH)_2$, $MgSO_4$ und H. — $MnSO_4$ gibt $Mn(OH)_2$, $MgSO_4$ und Wasserstoff. TOMMASI. — Beim Erhitzen mit wss. $Na_2S_2O_3$ reagiert Mg nach: 1. $Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$; 2. $Na_2S_2O_3 + H_2 = H_2S + Na_2SO_3$; 3. $Mg(OH)_2 + 2H_2S = Mg(SH)_2 + 2H_2O$. FAKTOR (*Pharm. Post* 38, 219; *C.-B.* **1905**, I, 1524).

γ) *Spezielles Verhalten gegen Chloride.* 1. *Bei trockenem Erhitzen.* — Die Alkalichloride werden bei hohem Erhitzen in einer H-Atmosphäre zu

Metall reduziert, und zwar am leichtesten das Li; die Erdalkalimetalle verhalten sich ebenso, auch hier wächst die Leichtigkeit der Reduktion mit fallendem At.-Gew. — $CuCl_2$, AgCl, $AuCl_3$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, HgCl, $AlCl_3$, TlCl, $PbCl_2$, $SnCl_2$, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, $CrCl_3$, sowie die Chloride des W, Mo und U werden beim Erhitzen mit Mg zu Metall reduziert, desgl. Mn, Fe, Co, Ni und Pt. Auch PCl_3, CCl_4, $SiCl_4$, BCl_3 und S_2Cl_2 ergeben beim Glühen mit Mg die betr. Elemente. SEUBERT u. SCHMIDT (*Ann.* **267**, (1892) 218).

2. *Bei der Digestion in Lösung.* — Vgl. auch α). — Alkali- und Erdalkalichloride sind indifferent; $CuCl_2$ gibt in neutraler Lsg. vorwiegend Cu_2O, in ammoniakalischer Cu und Cu_2O, in saurer nur Cu. AgCl und $AuCl_3$ werden durch Mg bei Ggw. von W. zu Metall reduziert. — $ZnCl_2$ und $CdCl_2$ geben in neutraler und ammoniakalischer Lsg. Metall und Hydroxyd, in saurer Lsg. nur Metall. $HgCl_2$ gibt in neutraler wie saurer Lsg. anfangs HgCl, in neutraler später Hg. — $AlCl_3$ gibt in neutraler Lsg. $Al(OH)_3$, in saurer Lsg. keine Umsetzung. — TlCl gibt Tl. $SnCl_4$ gibt in neutraler Lsg. $Sn(OH)_4$, in saurer Sn; $PbCl_2$ gibt stets Pb. $BiCl_3$ gibt in saurer Lsg. Bi; $AsCl_3$ und $SbCl_3$ geben außer dem Metall noch AsH_3 bzw. SbH_3. — $CrCl_3$ gibt in neutraler Lsg. $Cr(OH)_3$, in saurer reagiert es nicht; ähnlich verhält sich eine Lsg. von $MnCl_2$. Aus neutralen Lsgg. von $FeCl_3$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ fällt Mg die Hydrate $R^{II}(OH)_2$, aus $NiCl_2$ und $CoCl_2$ auch bei Ggw. von NH_3. Saure Lsgg. von $NiCl_2$ bleiben unverändert, solche von $FeCl_3$ und $CoCl_2$ ergeben Metall. — $PtCl_4$ ergibt stets Metall. SEUBERT u. SCHMIDT. Nach TOMMASI (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, 885; *C.-B.* **1899**, II, 1094), wirken auf Mg kaum ein die Lsgg. von $BaCl_2$, $SrCl_2$ und konz. Lsg. von $CaCl_2$; es reagieren unter Entwicklung von H und B. von $Mg(OH)_2$ die Lsgg. von NaCl, LiCl, KCl, NH_4Cl, 30 %ige Lsgg. von $CaCl_2$, ferner $MgCl_2$, letzteres jedoch nur bei Anwendung eines Mg-Pt-Paares lebhaft. Schwermetallchloride geben folgende Reaktionsprodukte: $CuCl_2$ gibt CuCl, Cuprioxychlorid und H, aber kein Cu. — $CdCl_2$ gibt Cd, Cadmiumoxychlorid, H und $MgCl_2$. — $CoCl_2$ gibt $Co(OH)_2$, $MgCl_2$, H. — $PbCl_2$ gibt Bleioxychlorid, Pb, Magnesiumoxychlorid und H. — $HgCl_2$ gibt HgCl, HgO, $MgCl_2$ und H. — $FeCl_3$ gibt ohne Reduktion $Fe(OH)_3$, Ferrioxychlorid, $MgCl_2$ und H. — $CrCl_3$ gibt $Cr(OH)_3$, $MgCl_2$ und H. — $PtCl_4$ gibt Pt, $Mg(OH)_2$ und H. — $AuCl_3$ gibt Au, $Mg(OH)_2$, $MgCl_2$ und Wasserstoff. TOMMASI.

γ) *Spezielles Verhalten gegen einige andere Metallverbb. beim trockenen Erhitzen.* — Ein Gemenge von einem Mol. $Ca_3(PO_4)_2$ mit acht At. Mg verbrennt in einer Atmosphäre von H wie an der Luft beim Anzünden an einem Punkte sehr lebhaft. Das Reaktionsprodukt entwickelt mit Wasser PH_3. DUBOIN. — CaC_2 reagiert beim Erhitzen im Porzellantiegel mit feinem Magnesiumpulver bei Zutritt von Luft unter Flammenerscheinung nach: $CaC_2 + 3Mg + 2N + 5O = CaO + Mg_3N_2 + 2CO_2$. ROSSEL (*Compt. rend.* **121**, 941; *J. B.* **1895**, 541). — MoO_3 reagiert beim Schmelzen mit Mg unter heftiger Detonation. WARREN. — Cr_2O_3 wird in der Glühhitze unter Feuererscheinung durch Mg reduziert. PARKINSON. — $Na_2B_4O_7$ wird in ähnlicher Weise reduziert wie B_2O_3, vgl. GATTERMANN, WINKLER. — $MgTiO_3$ wird nicht reduziert. WINKLER (*Ber.* **23**, (1890) 2642). Ti_3N_4 reagiert mit Mg ebensowenig, wie Mg_3N_2 mit Ti reagiert. SCHNEIDER (*Z. anorg. Chem.* **8**, 81; *J. B.* **1895**, 688). — Silikate werden beim Glühen mit Mg in ähnlicher Weise wie SiO_2 reduziert, wobei außer Si auch das Metall in Freiheit gesetzt werden kann. WINKLER. Glas, auf welchem Mg verbrannte, LIEBIG, oder in welchem Mg geschmolzen wurde, SMITH (*Z. anorg. Chem.* **56**, 109; *C.-B.* **1907**, II, 2029) zeigt einen durch Säuren nicht entfernbaren, schwarzen Fleck.

Platiniertes Mg ist ein vorzügliches Reduktionsmittel; es reduziert z. B. Nitrobenzol in alkoholischer Lsg. quantitativ zu Anilin. BALLO (*Ber.* **16**, 694; *J. B.* **1883**, 351). Durch

Mg oder platiniertes Mg in einer Lsg. von Na_2HPO_4 und Ammoniumkarbonat wird CO_2 nicht zu Ameisensäure reduziert. LIEBEN (*Monath.* **18**, 582; *J. B.* **1897**, 665).

G. Atomgewicht. — 24.32. *Tab. der Internat. At.-Gew.-Kommission, 1909.* — Die älteste At.-Gew.-Best. stammt von BERZELIUS, welcher $MgSO_4$ mit Baryumsalz fällte und auf 137.166 T. Ba und 32.074 T. S 23.97 T. Mg fand, also eine Zahl, welche der heute als richtig angenommenen ziemlich nahe kommt. Später fand er durch Umwandlung von MgO in $MgSO_4$ das At.-Gew. 25.30. — GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **13**, (1820) fand durch Fällen von $MgSO_4$ mit Baryumsalz (wobei $BaSO_4$ magnesiumhaltig ausfällt, BERZELIUS) 24.235 und 24.465. — SCHEERER (*Pogg.* **69**, 535; **70**, 407; *J. B.* **1848**, 396) fand nach der gleichen Methode 24.37. — Durch Glühen des Oxalates ermittelten SVANBERG u. NORDENFELD (*J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 473) den Wert 24.12; bei der Umwandlung von MgO in $MgSO_4$ fanden sie 24.716. — MARCHAND u. SCHEERER (*J. prakt. Chem.* **50**, 385; *J. B.* **1850**, 299) bestimmten das CO_2 im natürlichen Magnesit unter Berücksichtigung der darin enthaltenen Verunreinigungen sowie desjenigen CO_2, welches bereits bei 170° entweicht und welches beim Glühen zurückbleibt; sie fanden im Mittel 24.03. — Diesen Wert reduzierte SCHEERER (*Ann.* **110**, (1858) 237) unter Berücksichtigung weiterer Verunreinigungen des $MgCO_3$ auf 24.01. — JAQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, 195; *J. B.* **1851**, 338) fand einerseits durch Ueberführung von MgO in $MgSO_4$, andererseits durch Weißglühen von $MgSO_4$ den Wert 24.466, außerdem durch Fällen von $MgSO_4$ mit Baryumsalz den Wert 24.244. — DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 187; *J. B.* **1859**, 5) erhielt durch Fällung von $MgCl_2$ mit Ag die Werte 24.36 bis 24.92; an der Reinheit des von ihm verwandten $MgCl_2$ ist zu zweifeln. BAHR (*J. prakt. Chem.* **56**, (1852) 310) fand aus dem Verhältnis MgO : $MgSO_4$ den Wert 24.77; MACDONELL (*Proc. Irish Acad.* **5**, (1852) 503) aus den Verhältnissen $MgSO_4$: $BaSO_4$ und $MgSO_4,7H_2O$: MgO den Wert 24.30. — Aeltere Versuche von HENRY u. LONGCHAMP vgl. bei MARCHAND u. SCHEERER. Vgl. ferner eine Replik von MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **56**, (1852) 489). — Durch Ueberführung des im Vakuum der Sprengelpumpe destillierten Metalls über das Nitrat in das Oxyd fanden BURTON u. VORCE (*Am. Chem. J.* **12**, 219; *Chem. N.* **62**, 217; *J. B.* **1890**, 98) im Mittel von zehn Versuchen den Wert 24.287. Sie berücksichtigten die okkludierten Gase nicht. — Als die genauesten Bestimmungen sind die folgenden anzusehen: MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [3] **10**, 193; *J. B.* **1883**, 42; *Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 289) verwandelte MgO in Sulfat, Nitrat oder Karbonat, dieses wieder in Oxyd und stellte aus dem Oxyd das Sulfat dar; er fand im Mittel von 13 Versuchen 24.38, darauf nochmals im Mittel von 12 Versuchen 24.37. — Aus dem Verhältnis von sehr reinem $MgCl_2$ zu dem daraus erhaltenen AgCl ergibt sich der Wert 24.362 ± 0.002 im Mittel von sechs Versuchen (O = 16). RICHARDS u. PARKER (*Z. anorg. Chem.* **13**, 81; *J. B.* **1896**, 2).

H. Allgemeines über die Verbindungen des Magnesiums. a) *Wertigkeit und Verbindungsformen.* — Das Mg tritt ausschließlich zweiwertig auf. Die Existenz von MgH sowie eines Suboxydes ist noch durchaus unsicher, diejenige eines Peroxydes berechtigt nicht zur Annahme einer höheren Wertigkeitsstufe. — Die Verbb. des Mg sind farblos, falls die S. ungefärbt ist. Sie schmecken, soweit sie löslich sind, bitter. Beim Glühen hinterlassen sie MgO, falls der saure Bestandteil flüchtig ist; auch $MgSO_4$ wird durch heftiges Glühen zersetzt.

b) *Spektrum und Flammenfärbung.* — Das Spektrum des verbrennenden Mg zeigt drei grüne Linien und ist reich an violetten Strahlen. Das Magnesiumlicht entzündet Chlorknallgas, färbt AgCl in einigen Sekunden dunkelblau und verursacht bei zahlreichen Körpern Phosphoreszenz. A. SCHRÖTTER (*J. prakt. Chem.* **95**, 190; *J. B.* **1865**, 96); LALLEMANT (*Bull. soc. chim.* [2] **3**, (1865) 178). Ueber das Mg-Licht vgl. S. 371. — Die Mg-Salze bewirken keine Flammenfärbung. — Ueber das Spektrum des Mg vgl. u. a. die folgenden Arbeiten (chronologisch): MASCARD (*Compt. rend.* **69**, (1869) 337). SORET (*N. Arch. phys. nat.* **42**, 82; *J. B.* **1871**, 172). CORNU (*Compt. rend.* **73**, (1871) 332). BUNSEN (*Z. anal. Chem.* **15**, (1876) 91). LIVEING u. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **27**, 132, 350, 494; *J. B.* **1878**, 184). CIAMICIAN (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) **79**, 8; *Chem. N.* **40**, 285; *J. B.* **1879**, 161). CORNU (*Arch. phys. nat.* [3] **2**, 119; *J. B.* **1879**, 165). LOCKYER (*Chem. N.* **40**, 101; *Compt. rend.* **89**, 514). Auftreten der Spektra anderer Elemente in scheinbar reinem Mg beim Erhitzen im Vakuum: YOUNG (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **20**, 353; *J. B.* **1880**, 205). LIVEING u. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **30**, 93; *J. B.* **1880**, 208). FIEVEZ (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, 366; *J. B.* **1881**, 118). LIVEING u. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **32**, 189; *Chem. N.* **43**,

261, 271; *J. B.* **1881**, 121). Schuster (*Proc. Roy. Soc.* **31**, 337; *J. B.* **1881**, 122). Hartley (*J. Chem. Soc.* **41**, 84; *J. B.* **1882**, 180). Hartley u. Ardeney (*Proc. Roy. Soc.* **35**, 148; *Chem. N.* **47**, 193; *J. B.* **1883**, 245). Becquerel (*Compt. rend.* **99**, 374; *J. B.* **1884**, 291 (Ultrarot)). Fievez (*Bull. Acad. Belg.* [3] **7**, 245; *J. B.* **1884**, 293; *Bull. Acad. Belg.* [3] **7**, 348; *J. B.* **1884**, 294). Grünwald (*Phil. Mag.* [5] **24**, 354; *Chem. N.* **56**, 185, 201, 223, 232; *Monatsh.* **8**, 650; *J. B.* **1887**, 345). Nordenskiöld (*Compt. rend.* **105**, 988; *J. B.* **1887**, 345). Lockyer (*Proc. Roy. Soc.* **46**, 35; *J. B.* **1889**, 316). Kayser u. Runge (*Wied. Ann.* **43**, 385; *J. B.* **1891**, 345). Hartley (*Proc. Roy. Soc.* **49**, 448; *J. B.* **1891**, 346). Exner u. Haschek (*Ber. Wien. Akad.* **106**, II, 54; *J. B.* **1897**, 217 (Ultraviolett)). Runge u. Paschen (*Ber. Berl. Akad.* **1902**, 380; *C.-B.* **1902**, II, 418). Hartmann u. Eberhard (*Ber. Berl. Akad.* **1903**, 40; *C.-B.* **1903**, I, 861). Hartmann (*Ber. Berl. Akad.* **1903**, 234; *C.-B.* **1903**, I, 861). Fowler (*Proc. Roy. Soc.* **71**, 419; *C.-B.* **1903**, I, 1250). Eder (*Denkschr. Wien. Akad.* **74**, (1903); *C.-B.* **1903**, II, 279). Fowler u. Payn (*Proc. Roy. Soc.* **72**, 253; *C.-B.* **1903**, II, 1161). Hartmann (*Physikal. Z.* **4**, 427; *C.-B.* **1903**, II, 93). King (*Ann. Phys.* [4] **16**, 360; *C.-B.* **1905**, I, 918). Barnes (*Physikal. Z.* **6**, 148; *C.-B.* **1905**, I, 994). Olmsted (*Z. wiss. Phot.* **4**, 255; *C.-B.* **1907**, I, 146). — De Gramont (*Compt. rend.* **144**, 1101; *C.-B.* **1907**, II, 279).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Ueber die innere Reibung der Verbb. des Mg und den Modul derselben für Mg: Wagner (*Wied. Ann.* **18**, 259; *J. B.* **1883**, 93; *Z. physik. Chem.* **5**, 31; *J. B.* **1890**, 140). — Ueber den Grad der Hydrolyse in wss. Lsg.: Ley (*Z. physik. Chem.* **30**, 193; *J. B.* **1899**, 267). Dieselbe ist sehr gering und durch die Zuckerinversion nicht sicher nachweisbar. Brunner (*Z. physik. Chem.* **32**, 133; *C.-B.* **1900**, I, 532). — Große Mengen von Mg-Salzen rufen beim reinen ZnS keine Phosphoreszenz hervor, wohl aber kleine Mengen. Jorissen u. Ringer (*Publicat. du Congrès de Chim. Liège* **1905**; *C.-B.* **1906**, I, 644). — Refraktionsäquivalent des Mg in Salzen für den Strahl von unendlicher Wellenlänge: 6.51. Kanonnikow (*J. russ. phys. Ges.* [1] **1884**, 119; *Ber.* **17** (Ref.) 157; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, 549; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, 493; *J. B.* **1884**, 287).

d) *Chemisches Verhalten.* — Die in W. unl. Verbb. des Mg lösen sich sämtlich in HCl, mit Ausnahme einiger als Minerale vorkommender sowie des geglühten $Mg(PO_3)_2$. Die Lsg. zeigt die folgenden Rkk.:

α) Gegen Alkali- und Erdalkalihydroxyde. — Dieselben geben eine voluminöse Fällung von $Mg(OH)_2$, welche sich auf Zusatz von Säure wieder löst. Auch in Alkalisalzen löst sich $Mg(OH)_2$ unter B. einer alkal. reagierenden Fl., sodaß bei Ggw. von Alkalisalzen die Fällung durch KOH oder NaOH nicht quantitativ ist und ihre Menge mit derjenigen des mitgelösten Alkalisalzes wechselt. Bei großem Ueberschuß von Alkalihydroxyd bleiben jedoch nur Spuren von $Mg(OH)_2$ in Lsg. Warington (*J. Chem. Soc.* [2] **3**, 27; *J. B.* **1865**, 174). Eine konz. wss. Lsg. von $Mg(NO_3)_2$ bleibt auf Zusatz von NaOH klar und gibt erst beim Verd. einen nitrathaltigen Nd.; reines $Mg(OH)_2$ fällt erst bei starker Verd. aus. Auch $MgSO_4$-Lsg. wird, wenn konz., erst nach einiger Zeit von NaOH gefällt. Karsten (*Philos. d. Chem., Berlin* **1843**, 176, 178). Das gefällte $Mg(OH)_2$ ist unl. in Zuckerlsg. Bernard u. Ehrmann (*Compt. rend.* **83**, 1239; *C.-B.* **1877**, 117). Der durch wss. $Ca(OH)_2$ aus $MgCl_2$-Lsg. gefällte Nd. ist chlorhaltig. Karsten.

β) Gegen NH_3, Ammoniumverbindungen und gegen organische Basen. — Geringe Mengen von NH_3 trüben die neutralen Lsgg. der Mg-Verbb. nicht; auch größere Mengen von NH_3 fällen eine konz. Lsg. von $MgSO_4$ bei 15° bis 19° kaum, während es verd. Lsgg. sofort unter Abscheidung von ammoniumhaltigem, basischem Magnesiumsulfat zersetzt. Karsten. Die Fällung von NH_3 ist nicht quantitativ. Diese Tatsache wurde früher damit erklärt, daß man Doppelsalzbildung der entstandenen Ammoniumverbindung mit dem noch vorhandenen Magnesiumsalz annahm; demgemäß wird weniger als die Hälfte, Fourcroy (*Crell. Ann.* **1**, (1792) 451), mehr als die Hälfte, bei 15-stündigem Stehen sogar 92 % des Mg als $Mg(OH)_2$ gefällt. Pribram (*Pharm. Viertelj.* **15**, 194; *J. B.* **1866**, 174). Die teilweise Nichtfällbarkeit der Magnesiumverbindungen durch NH_3 bei Ggw. von Ammoniumsalzen erklärt Lovén (*Z. anorg. Chem.* **11**, 404; *Ber.* **29**, (1896) 487 (Ref.)) mit der B. eines Gleichgewichtszustandes zwischen gelöstem Magnesiumsalz, NH_4OH, Ammoniumsalz und $Mg(OH)_2$. Ist nämlich eine große Menge Ammoniumsalz vorhanden, so wird die an und für sich schon nicht starke Dissoziation des NH_4OH derartig vermindert, daß das sich bildende $Mg(OH)_2$ innerhalb seiner Löslichkeitsgrenze bleibt, also

nicht ausfällt; die unter Zugrundelegung dieser Voraussetzung sich für die Löslichkeit des $Mg(OH)_2$ ergebende Zahl steht in der Tat in Uebereinstimmung mit der aus andersartigen Bestimmungen gefundenen. LOVÉN. In einer Lsg. von $Mg(OH)_2$ in Ammoniumsalzen vermag freies NH_4OH wieder einen Nd. hervorzubringen, der dann auf Zusatz von Ammoniumsalz wieder verschwindet. SCHIEBER (*Oesterr. Chem. Ztg.* **3**, 83; *C.-B.* **1900**, I, 652). Eine experimentelle Untersuchung von TREADWELL (*Z. anorg. Chem.* **37**, 326; *C.-B.* **1903**, II, 1305), bestätigt die Vermutungen LOVÉN's vollkommen, besonders durch den Ausfall kryoskopischer Mol.-Gew.-Bestimmungen. HERZ u. MUHS (*Z. anorg. Chem.* **38**, 138; *C.-B.* **1904**, I, 497) untersuchten die durch das Massenwirkungsgesetz geforderten Gleichgewichtskonstanten. Sie erhielten befriedigende Konstanz bei Anwendung von NH_4Cl, weniger befriedigende bei Anwendung von NH_4NO_3. — PHILIP (*J. Chem. Soc.* 87, 987; *C.-B.* **1905**, II, 673) erklärt die Erscheinung, daß $Mg(OH)_2$ in wss. NH_4Cl leichter löslich ist, als in W. durch die Annahme, daß durch B. von undissoziiertem NH_4OH und die dadurch hervorgerufene Verarmung der Lsg. an Hydroxylionen sich durch Auflösung von $Mg(OH)_2$ neue Mengen solcher bilden können. In mit Ammoniumsalzen oder mit freier Säure versetzten wss. Magnesiumsalzen bringt wss. NH_3 also keinen Nd. hervor und die durch NH_3 in Magnesiumsalzen bewirkte Fällung löst sich auf Zusatz von NH_4Cl wieder auf. Aus obigem wird nun auch die von WARINGTON beobachtete Tatsache verständlich, daß $Mg(OH)_2$, welches durch die gerade hierzu notwendige Menge eines Ammoniumsalzes wieder in Lsg. gebracht wurde, auf Zusatz von W., nicht aber von NH_3, wieder ausfällt. — Ueber Verhalten gegen Ammoniumkarbonat und -sulfid vgl. unten.

Im Gegensatz zum NH_3 fällen $NH(CH_3)_2$ sowie $HN:C(NH_2)_2$ das Mg quantitativ als $Mg(OH)_2$, ohne daß sich dasselbe in einem Ueberschusse dieser Basen wieder auflöst. HERZ u. DRUCKER (*Z. anorg. Chem.* **26**, 347; *C.-B.* **1901**, I, 856). Auch Dimethylanilin in wss. Lsg. gibt einen weißen, im Ueberschuß des Fällungsmittels unl. Nd. VINCENT (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, 156; *C.-B.* **1880**, 279).

γ) Gegen Alkalisulfide. — $(NH_4)_2S$ und NH_4SH fällt Mg-Verbb. auch in der Hitze nicht. K_2S und Na_2S fällen aus verdünnteren Lsgg. das Mg vollständig als $Mg(OH)_2$, wobei H_2S entweicht, bzw. bei Anwendung eines Ueberschusses von Alkalisulfid als Hydrosulfid in Lsg. bleibt. Der Nd. löst sich in einem Ueberschuß von Mg-Salz. — Alkalisulfohydrate geben mit Mg-Verbb. keine Fällung oder doch nur beim Kochen. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, (1866) 174). Wss. KSH kann einen Nd. von wasserhaltigem MgS (vgl. dieses) geben. BERZELIUS.

δ) Gegen Karbonate. — Eine konz. Lsg. von Na_2CO_3 oder K_2CO_3 fällt aus neutralen Lsgg. der Mg-Verbb. das Mg nur teilweise; die Fällung ist sowohl im Ueberschuß der Mg-Verb. sowie in einem solchen des Alkalikarbonats wieder löslich. H. ROSE (*Pogg.* **34**, (1835) 157); näheres vgl. bei Magnesiumkarbonat. In der Hitze ist die Fällung (*Magnesia alba*) stärker, jedoch auch hier um so unvollkommener, je mehr Alkalichlorid, -nitrat, -sulfat oder -karbonat sich gleichzeitig in der Lsg. befindet; auch geht beim Erkalten wieder ein Teil des Nd. in Lsg. $Na_3H(CO_3)_2$ gibt in hinreichend verdünnten Lsgg. von Mg-Salzen in der Kälte keine Fällung, SCHINDLER (*Mag. Pharm.* **33**, 29); mit $MgSO_4$-Lsg. gibt es erst nach zwei Tagen einen Nd., BOUSSINGAULT. $KHCO_3$, $NaHCO_3$ oder $(NH_4)HCO_3$ geben nur in der Hitze eine Fällung. Vgl. auch BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, 301: *J. B.* **1857**, 85); BILTZ (*Arch. Pharm.* [2] **140**, (1869) 193). — Käufliches Ammoniumkarbonat fällt die Mg-Verbb. im Laufe einiger Stunden, wenigstens aber innerhalb 24 Stunden, und zwar um so schneller und vollständiger, je größer der angewandte Ueberschuß und je konzentrierter die Lsg. war. Der durch geringe Mengen von Ammoniumkarbonat entstehende Nd. besteht aus $MgCO_3,3H_2O$, der durch einen Ueberschuß desselben

erhaltene besteht aus $(NH_4)_2CO_3,MgCO_3,4H_2O$. Guibourg (*J. Chim. méd.* **1**, (1825) 418). Das Gemisch von Ammoniumkarbonat und Mg-Salz gibt beim Erhitzen einen Nd. von Magnesia alba. — $BaCO_3$ oder $CaCO_3$ wirken selbst bei stundenlangem Kochen kaum zersetzend auf Mg-Verbb. Fleischer (*J. prakt. Chem.* [2] **6**, (1872) 273); Rose (*Pogg.* **83**, (1851) 132); Fuchs. $BaCO_3$ setzt sich mit Mg-Verbb. sehr langsam um. Karsten. Die aus Mischungen von $CaH_2(CO_3)_2$ und wss. Mg-Salzen (Meerwasser) sich abscheidenden Ndd. enthalten außer $CaCO_3$ bei

Temp.:	0°	15 bis 20°	50°	87°	100°
% $MgCO_3$:	7.55	2.19	3.79	12.64	11.30.

Dampft man dagegen die Mischung bei 90° zur Trockne, so enthält der Rückstand nach dem Auswaschen nur 1.49% $MgCO_3$. — Zersetzt man eine Lsg. von $CaH_2(CO_3)_2$ mit soviel Na_2CO_3, daß die B. eines Nd. gerade noch unterbleibt, so gibt diese Lsg. mit Seewasser Ndd., welche bis zu 27.93% $MgCO_3$ enthalten. Forchhammer (*J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 61). — Guanidinkarbonat bewirkt in Lsgg. von Mg-Salzen einen auch in der Hitze unl. Nd. Grossmann u. Schück (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1205; *C.-B.* **1907**, I, 153).

ε) *Gegen Borate, Phosphate und Arsenate.* — $Na_2B_4O_7$ gibt nur in der Hitze eine Fällung. — Na_2HPO_4 fällt in der Kälte nur konzentriertere Lsgg., in der Hitze dagegen auch verdünntere, ohne daß der Nd. beim Erkalten wieder verschwindet. Bei Ggw. von NH_3 oder eines Ammoniumsalzes erfolgt sehr vollständige Fällung als $(NH_4)MgPO_4$; Empfindlichkeitsgrenze bei Anwendung eines großen Ueberschusses eines Gemisches von $(NH_4)_2HPO_4$ und NH_3 $^1/_{2000000}$; Harting (*J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 50) 5 mg im l.; Schoorl (*Pharmac. Weekblad* **44**, 121; *C.-B.* **1907**, I, 757); der Nd. setzt sich besonders an den mit einem Glasstabe geriebenen Stellen des Glasgefäßes an. Wollaston. H_3AsO_4 und Arsenate verhalten sich den Phosphaten vollständig analog.

ζ) *Gegen Oxalate.* — $H_2C_2O_4$ und KHC_2O_4 geben auch in verd. Lsgg. auf Zusatz von NH_3 einen Nd., falls sie weder freie S. noch ein Ammoniumsalz enthalten und wenn die Menge des anwesenden Oxalates nicht zu groß ist. H. Rose. $(NH_4)_2C_2O_4$ gibt in konz. Lsgg. bald einen Nd. von MgC_2O_4, in verdünnteren entstehen Kristallrinden von Ammoniummagnesiumoxalat nach längerem Stehen. NH_4Cl verhindert, besonders bei Ggw. von NH_3, die B. dieser Nd. ganz oder fast ganz. Fresenius. Mit $CaCO_3$ setzt sich MgC_2O_4 um. Pettenkofer.

η) *Gegen einige andere Fällungsmittel.* — H_2SeO_3 und Alkaliselenate werden bei Ggw. von überschüssigem NH_4Cl durch Mg-Verbb. und NH_3 kristallinisch gefällt. Hilger (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 132). Alkaliwolframate geben nur in sehr konz. Lsgg. von Mg-Verbb. eine Fällung; verdünntere Lsgg. bleiben auch bei Zusatz von NH_3 klar. Anthon; Sonstadt (*Chem. N.* **11**, 97; *J. B.* **1865**, 705). — HgO fällt aus wss. $MgCl_2$ das $Mg(OH)_2$. Berzelius. — $K_4Fe(CN)_6$ gibt mit der Zeit einen kräftigen, weißen Nd.; $K_3Fe(CN)_6$ gibt dagegen keine Fällung. — Ebensowenig fällen K_2CrO_4, H_2SO_4 oder Sulfate, $HClO_4$ und H_2SiFl_6.

Ueber die Rkk. der Mg-Verbb. vgl. auch besonders den folgenden Abschnitt über den Nachweis des Mg.

e) *Physiologische Wirkung.* — Die Magnesiumverbindungen bewirken, in konz. Form dargereicht, Zustrom von Fl. in den Darm und wirken daher abführend. Die abführende Wirkung in verdünnter Lsg. (Bitterwässer) beruht darauf, daß die Flüssigkeit nicht vom Darm resorbiert wird, sondern darin verweilt.

J. Analytisches. I. *Qualitatives.* — Ueber den Nachweis als $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$, MgC_2O_4 und besonders als $(NH_4)MgPO_4$ vgl. S. 381, 382. — Bei Gegenwart von Ba-, Sr- oder Ca-Salzen kann man noch 0.02%iges $MgSO_4$ oder $MgCl_2$ nachweisen mittels einer Lsg. von so viel J in 2%igem NaOH oder KOH, daß die Fl. goldgelbe Farbe annimmt. Der entstehende Nd. ($Mg(OJ)_2$?) ist braunrot. Schlagdenhauffen (*Z. Oesterr. Apoth. V.* **1878**, 384; *Pol. Notizbl.* **34**, 29; *C.-B.* **1879**, 576). Dieser Nd. ist keine chemische Verb., sondern ein Gemisch von J mit $Mg(OH)_2$. Bettie (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 333; *J. B.* **1897**, 495). — Bellier (*J. Pharm.*

Chim. [6] 23, 378; *C.-B.* **1906**, I, 1631) führt die Rk. derart aus, daß er die Lsg. des Mg-Salzes mit einer Lsg. von J in KJ und darauf tropfenweise mit NaOH versetzt. GRIMBERT (*J. Pharm. Chim.* [6] 23, 237; *C.-B.* **1906**, I, 1116) versetzt die Lsg. zuerst mit KJ, darauf mit etwas NaOCl. Die Rk. hat nach GRIMBERT eine Empfindlichkeit von 1 : 2000, nach BELLIER eine solche von 1 : 20000.

Das Purpurinspektrum wird durch Zusatz von Mg-Verbb. verändert. VOGEL (*Ber.* 9, 1641; *J. B.* **1876**, 997); v. LEPEL (*Ber.* 9, 1849; *J. B.* **1876**, 998). Alkannafarbstoff, in 2 T. A. und 1 T. Ae. gelöst, darauf verdünnt und mit Ammoniumkarbonat versetzt, färbt sich violett. Die Färbung wird durch Zusatz von Mg-Salzen (noch 0,05 mg) in blau verwandelt; die Aenderung des Absorptionsspektrums ist sehr charakteristisch. Ca- und Al-Salze stören den Nachweis nicht, Mn-Salze reagieren ähnlich, doch ist die Farbenänderung im Spektroskop unterscheidbar. V. LEPEL (*Ber.* **13**, 763; *J. B.* **1880**, 1176). VOGEL (*Z. anorg. Chem.* 5, 52; *J. B.* **1893**, 157); daselbst auch über Veränderung des Hämatoxylinspektrums durch Mg-Verbb.

Die Mg-Verbb. färben sich nach dem Befeuchten mit $Co(NO_3)_2$ und starkem Glühen vor dem Lötrohr schmutzig rosenrot. BERZELIUS. $Mg_2P_2O_7$ färbt sich hierbei violett. WITTSTEIN.

Mg-Verbb. flüchtiger Säuren geben in der Boraxperle bei Ueberschuß an Borax nadelförmige Kristalle, welche sich bei fortgesetztem Erhitzen zu büschel- oder garbenähnlichen Gebilden zusammenlagern; bei geringerem Ueberschuß an Borax entstehen Gruppen von Nadeln, die sich in einem gemeinschaftlichen Punkte schneiden und bei wiederholtem Einführen in die Flamme kugelförmig werden. In der Phosphorsalzperle entstehen Gruppen fächerartig aneinandergereihter, selten einzeln ausgebildeter, rhombischer Tafeln. Die Kristallisation erfolgt am besten, wenn man die mit Mg-Salz stark gesättigte Perle durch schnelles Abkühlen klar erstarren läßt und darauf die völlig erkaltete Perle vorsichtig anwärmt. $Mg_2P_2O_7$ gibt in der Boraxperle beim langsamen Erkalten reguläre Oktaeder, häufig mit Kombinationsflächen. WUNDER (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 461). Vgl. auch X. Y. (*Chem. N.* **41**, 133); Ross (*Chem. N.* **41**, 158; *J. B.* **1880**, 1142).

Mikrochemisch läßt sich Mg nachweisen mit $NaHCO_3$, REINSCH (*Ber.* **14**, 2325; *J. B.* **1881**, 1183); als Sulfat, HAUSHOFER (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 690; *Ber.* **18**, (1885) 239 (Ref.)); als $(NH_4)MgPO_4$, STRENG (*Ber.* 18, (Ref.) 238; *J. B.* **1885**, 1881); bei Ggw. von Citronensäure als $(NH_4)MgPO_4$, ROMIJN (*Z. anal. Chem.* **37**, 300; *C.-B.* **1898**, II, 506); als Phosphat bei Ggw. von NH_4Cl und Abwesenheit von freiem NH_3, POZZI-ESCOT (*Ann. chim. anal. appl.* **7**, 10; *C.-B.* **1902**, I, 540); als mellithsaures Ammonium-Magnesium, POZZI-ESCOT (*Ann. chim. anal. appl.* **7**, 126; *C.-B.* **1902**, I, 1175).

Ueber schnellen Nachweis in Kalksteinen und Wässern: STOLBA (*Listy chemicke* **6**, 106; *C.-B.* **1882**, 417).

II. *Quantitatives.* a) *Gewichtsanalytisch.* — 1. Die am meisten angewandte Methode besteht in der Fällung *als* $(NH_4)MgPO_4$ und Verglühen desselben zu $Mg_2P_2O_7$. Ueber Fehlerquellen dieses Verfahrens vgl. CAMPBELL (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 70; *Phil. Mag.* [4] **24**, (1862) 380), sowie besonders NEUBAUER (*Z. angew. Chem.* **1896**, 435; *J. B.* **1896**, 2140). Weitere wichtige Arbeiten über die Bestimmung als $Mg_2P_2O_7$ vgl. BROOCKMANN (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 551; *C.-B.* **1883**, 198). ULBRICHT (*Z. anal. Chem.* **22**, 231; *C.-B.* **1883**, 424). BRIANT (*Chem. N.* **53**, 99); STOCK (*Chem. N.* **53**, 142; *J. B.* **1886**, 1930). BLUM (*Z. anal. Chem.* **28**, 452; *J. B.* **1889**, 2387). GOOCH u. AUSTIN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **7**, 187; *C.-B.* **1899**, I, 902; auch *Z. anorg. Chem.* **20**, 121; **22**, 163; *C.-B.* **1899**, II, 974). AUSTIN (*Am. J. sci. (Sill).* [4] **9**, 55; *C.-B.* **1900**, I, 503). PELLET (*Ann. chim. anal. appl.* **6**, 211; *C.-B.* **1901**, II, 233). AUSTIN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **14**, 156; *C.-B.* **1902**, II, 713). RIEGLER (*Z. anal. Chem.* **41**, 675; *C.-B.* **1903**, I, 249). JÄRVINEN (*Z. anal. Chem.* **44**, 333; *C.-B.* **1905**, II, 514).

2. In ähnlicher Weise *als* $Mg_2As_2O_7$. Das Verfahren ist weniger empfehlenswert, da beim Glühen leicht Reduktion eintritt; es wird mit Vorteil angewandt, wenn man den Ueberschuß des Fällungsmittels aus dem Filtrat entfernen will. Vgl. DE KONINCK-MEINEKE (*Lehrb. d. Chem. Analyse, Berlin* **1904**); BROWNING u. DRUSHEL (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **23**, 293; *C.-B.* **1907**, I, 1466).

3. *Als Sulfat* durch Behandeln mit einem geringen Ueberschuß von H_2SO_4 und Erhitzen auf dunkle Rotglut. Vgl. DE KONINCK-MEINEKE (*Lehrb. d. Chem. Analyse, Berlin* **1904**).

4. *Als Oxyd* entweder durch Glühen mit HgO (anwendbar besonders, wenn das Mg als Chlorid vorliegt), H. ROSE (*Pogg.* **107**, (1858) 298), oder durch Fällen mit Ammonium-

karbonat und Verglühen des ausfallenden Ammoniummagnesiumkarbonats. Vgl. DE KONINCK-MEINEKE.

5. Ueber Fällung mittels Dimethylamin oder Guanidin vgl. bei „Salze“, S. 382 u. 383.

Neben den Alkalimetallen läßt sich das Mg natürlich nach den oben erwähnten Methoden mittels $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4AsO_3, HgO oder Ammoniumkarbonat bestimmen. Außerdem wurde vorgeschlagen, dasselbe mittels $Ba(OH)_2$ als Hydroxyd auszufällen. — Ueber die Bestimmung als Oxalat vgl. CLASSEN (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 372; *Chem. N.* **40**, 196; *J. B.* **1879**, 1021); HAGER (*Pharm. C.-H.* 22, 224; *C.-B.* **1881**, 469). — Trennung auf Grund der Löslichkeit des $MgCl_2$ in Amylalkohol: GOOCH (*Chem. N.* **55**, 7, 18, 29, 40, 78; *C.-B.* **1887**, 440); RIGGS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **44**, 103; *Ber.* **25**, (1892) 952 (Ref.)). — Neben großen Mengen von Alkalisulfaten bestimmt man es durch Glühen mit Stärkemehl und Auslaugen der Alkalisulfide, wobei das MgO ungelöst bleibt. PRECHT u. WITTJEN (*Z. anal. Chem.* **22**, 81; *J. B.* **1883**, 1557).

Neben Calcium durch Eindampfen mit H_2SO_4 und Aufnehmen mit Alkohol, wobei das $CaSO_4$ ungelöst bleibt. SCHEERER (*J. prakt. Chem.* **76**, (1859) 424). Oder durch Fällung das Ca in schwach ammoniakalischer Lsg. mittels $(NH_4)_2C_2O_4$, bei Ggw. von H_3PO_4 in schwach essigsaurer Lsg., SCHEERER; COSSA (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 141). Oder durch Anrühren der M. mit Glycerin, Oxalsäure und $(NH_4)_2C_2O_4$, wobei in der Kälte nur CaC_2O_4 zurückbleibt, während MgC_2O_4 beim Kochen des Filtrates ausfällt. HAGER (*Pharm. C.-H.* 22, 224; *C.-B.* **1881**, 468; *J. B.* **1881**, 1182). — Bei der Fällung mit Zuckerlösung enthält der Nd. nur Mg, während Ca in Lsg. bleibt. BERNARD u. EHRMANN (*Compt. rend.* **83**, 1239; *J. B.* **1876**, 995). — Man fällt ohne zu filtrieren mit Oxalat und Na_2HPO_4, bestimmt in einem Teil des Nd. das Phosphat nach STOLBA titrimetrisch und glüht den anderen Teil, worauf man CaO aus der Differenz berechnet. A. u. L. SIEBOLD (*Pharm. J.* [3] **16**, 515; *J. B.* **1885**, 1926).

Im Brunnenwasser: LEGLER (*Z. anal. Chem.* **15**, (1876) 425). WANKLYN (*Am. Chemist* **1876**, 266; *Arch. Pharm.* [3] **10**, 70; *C.-B.* **1877**, 288).

Im Harn: KRAUS (*Z. physiol. Chem.* **5**, 422; *J. B.* **1881**, 1229).

b) *Titrimetrisch.* — 1. Durch Titration von $(NH_4)MgPO_4$ mit HCl. STOLBA (*Ber. böhm. Ges. Wiss.* **1876**, Nr. 5; *Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 100; *J. B.* **1876**, 728). Der Neutralitätspunkt gegen Tropäolin oder Cochenille tritt bei der Zus. $Mg(H_2PO_4)_2$ ein. HUNDESHAGEN (*Chem. Ztg.* **18**, 445, 547; *J. B.* **1894**, 2497). — 2. Man versetzt die Lsg. mit einer bekannten Menge KOH, filtriert das gebildete $Mg(OH)_2$ ab und titriert das Filtrat mit Säure zurück. PRECHT (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, 438; *Dingl.* **234**, 79; *J. B.* **1879**, 1044). Oder man fällt mit einer beliebigen Menge Alkali und titriert das abfiltrierte $Mg(OH)_2$, nachdem man es in einer gemessenen Menge Säure gelöst hat, mit Alkali unter Zusatz von Phenolphtaleïn. LESCOEUR (*Bull. soc. chim.* [3] **17/18**, 26, 119; *J. B.* **1897**, 719), HANDY (*J. Am. Chem. Soc.* 22, 31; *C.-B.* **1900**, I, 627). — 3. $MgHPO_4$ zerfällt beim Kochen mit W. in $Mg_3(PO_4)_2$ und $Mg(H_2PO_4)_2$; letzteres wird gegen Phenolphtalein mittels NaOH bis zur Zus. $MgHPO_4$ zurücktitriert. VENTUROLI (*Gazz. chim. ital.* **24**, I, 213; *J. B.* **1894**, 2499). — 4. Durch Fällen als $(NH_4)MgAsO_4$ und titrimetrische Best. des As im Nd.; MEADE (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, 746; *C.-B.* **1899**, II, 631); oder durch Rücktitration der überschüssig zugesetzten H_3AsO_4 im Filtrat. RUPP u. BERGDOLT (*Arch. Pharm.* **241**, 608; *C.-B.* **1904**, I, 215).

c) *Elektrolytisch.* — NASS (*Z. angew. Chem.* **1894**, 501; *Ber.* **28**, (1895) 22 (Ref.)). Elektrolytische Trennung von Fe vgl. CLASSEN (*Ber.* **17**, 2467; *J. B.* **1884**, 1540).

d) *Kolorimetrisch.* — Man fällt als $(NH_4)MgPO_4$ und bestimmt hierin die H_3PO_4 nach der Molybdänmethode kolorimetrisch. SCHREINER u. FERRIS (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 961; *C.-B.* **1904**, II, 1009).

K. Verwendung des Magnesiums und seiner Verbindungen. — Das metallische Mg dient zur Herstellung von Fackeln, Blitzlicht, zur Reduktion von Metalloxyden (Cu_2O), zur Reinigung von Kupferlegierungen, (Neusilber, Messing) und metallischem Ni; zur Darst. von Legierungen (mit Al: *Magnalium*); in der Stahlindustrie zum Reinigen des Stahls von S und P, in der Galvanotechnik als Ersatz für Zn; als Entwässerungsmittel für Oele (Anilinöle), Alkohole und Aether. Vgl. z. B. SCHUSTER (*Oesterr. Z. Berg.-Hüttenw.* **40**, 334; *C.-B.* **1892**, II, 598; *J. B.* **1892**, 2650). — Die Verbb. des Mg finden Anwendung in der Medizin sowie vielfach als Zwischenprodukte der chemischen Industrie, so zur Gewinnung der Kaliumverbindungen nach dem ENGEL'schen Verfahren, u. a. m. Magnesiumhaltige Cemente finden in der Technik Anwendung.

Magnesium und Wasserstoff.

A. *Magnesiumwasserstoff.* MgH (?). — Nach WINKLER (*Ber.* 24, (1891) 1966) absorbiert Mg beim Erhitzen in H keinen Wasserstoff; mischt man dasselbe aber mit MgO, so findet Absorption statt. Nach dem bei BaH_2 (vgl. S. 14) Gesagten ist es wahrscheinlich, daß eine Verb. von Mg und H, wenn sie überhaupt existiert (WINKLERS Prod. enthält nur 0.14 % H), eine andere Zus. haben muß.

Magnesium und Sauerstoff.

A. *Magnesiumsuboxyd.* — 1. Man leitet unter Anwendung von Magnesiumelektroden einen elektrischen Strom durch eine wss. Lsg. von $MgSO_4$ oder NaCl; hierbei entwickelt sich an beiden Polen H und der positive Pol bedeckt sich mit einem schwarzen, in einzelnen Teilen sich ablösenden Ueberzug von Suboxyd. BEETZ (*Pogg.* **127**, 45; *J. B.* **1866**, 172). Die besten Ausbeuten an dieser schwarzen Substanz werden bei großer Stromdichte, niedriger Temp. und kurzer Dauer der Elektrolyse erhalten und zwar in Lsgg. von NaCl, KCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$, und besonders in alkoholischen Lsgg. von Kaliumacetat, während in Alkalien und Ammoniumsalzen die Substanz nicht zu erhalten ist. Analysen konnten nicht darüber aufklären, ob wirklich ein Suboxyd vorliegt. BOBAROVSKÝ (*Z. Elektrochem.* **11**, 465; *C.-B.* **1905**, II, 604). — 2. Bildet sich ferner, wenn man Mg in Berührung mit Pt in eine Lsg. von Eisessig und absol. A. taucht; der Ueberzug erscheint nach einer Stunde und wird während einiger Tage immer dicker. Etwas langsamer entsteht das Suboxyd, wenn man Mg in Berührung mit Pt, Au, Pd, Ag oder Fe teilweise in W. untergetaucht, mit CO_2, Leuchtgas, CCl_4 oder C_2Cl_4, nicht aber mit CS_2 in Berührung läßt; sogar bei Abwesenheit der Fremdmetalle ist die B. des Suboxydes bemerkbar. GORE (*Chem. N.* **50**, 157; *C.-B.* **1884**, 870). — 3. Beim Ueberleiten eines gereinigten Luftstromes über Mg, welches mit NH_3 in Berührung ist. KAPPEL (*Arch. Pharm.* [3] **24**, 897; *J. B.* **1886**, 327). — 4. Beim Einführen eines k. Körpers in eine Magnesiumflamme bildet sich ein schwarzer Beschlag, vgl. S. 370; CHRISTOMANOS (*Ber.* **36**, (1903) 2076), vermochte nicht zu entscheiden, ob in diesem ein Suboxyd vorliegt. Nach BOBAROVSKÝ (*Ber.* **36**, (1903) 2719) ist es auffällig, daß seine Zus., Mg_4O_5 oder Mg_3O_2 der scheinbaren Wertigkeit entspricht, mit welcher sich eine Magnesiumanode auflöst. Diese entspricht nämlich innerhalb weiter Grenzen und unabhängig von Stromdichte, Temp. und Zus. der Lsg. der Wertigkeit 1.3 und aus der Konstanz sei zu schließen, daß sie sich nicht durch eine gleichzeitige, rein chemische Auflösung bedingen lasse. Der Beschlag sei u. Mk. einheitlich und lasse sich auch reinigen. BOBAROVSKÝ (*Z. Elektrochem.* **11**, 465; *C.-B.* **1905**, II, 604).

Wird beim Erhitzen weiß. GORE. Zersetzt W. unter Entwicklung von H und B. eines weißen Nd.; löst sich in verd. Säuren unter Entwicklung von H zu einer Verb. des zweiwertigen Mg; in der wss. Lsg. von $MgSO_4$ löst es sich zu basischem Magnesiumsulfat, auch in wss. NH_4Cl ist es löslich. Auch in der Fl., in welcher es nach 1) entstand, verwandelt es sich in weiße Flocken, wenn der Strom unterbrochen wird. BEETZ.

B. *Magnesiumoxyd.* MgO. — *Synonyma: Bittererde, Talkerde, gebrannte Magnesia, Magnesia usta.* — Natürlich als *Periklas* mit einem Gehalt von 6 bis 8 % FeO. — a) *Bildung und Darstellung.* — Vgl. S. 364 ff. — Im allgemeinen erhält man es in amorpher Form durch Glühen von $MgCO_3$, $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$ oder anderer in der Hitze zersetzbarer Verbb. des Magnesiums. Auch durch Glühen von $MgCl_2$ in einem feuchten Luftstrom, fabrikmäßig besonders durch Glühen von Magnesia alba. Vgl. MOHR (*N. Repert.* **1**, 53). Bildet sich ferner bei der Einw. von Wasserdampf auf MgS; desgl. beim Erhitzen von $MgSO_4$ in H; bei letzterer Rk. bildet sich kein MgS. SCHUMANN (*Ann.* **187**, 286; *J. B.* **1877**, 205). — In kristallisierter Form erhält

man es durch Glühen von $Mg(NO_3)_2$ oder $Mg(OH)_2$ im bedeckten Platintiegel, während $MgCO_3$ hierbei amorphes MgO liefert. BRÜGELMANN (*Z. anal. Chem.* 29, 126; *J. B.* **1890**, 533). Kristallisiert auch durch Erhitzen von 25 g MgS mit 5 g MgO mittels eines elektrischen Stromes von 600 Amp. und 90 Volt in einem kleinen Kohletiegel, welcher sich in einem zweiten befindet, während der Zwischenraum mit pulverisiertem Petroleumkoks ausgefüllt ist. HOUDARD (*Compt. rend.* **144**, 1349; *C.-B.* **1907**, II, 578). Ueber Darst. von kristallisiertem MgO vgl. unten. Künstlicher Periklas fand sich in großen Mengen in Röstöfen, in welchen behufs Gewinnung von HCl und Cl Magnesiumoxychlorid erhitzt worden war. OTTO u. KLOOS (*Ber.* **24**, (1891) 1480).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Bildungswärme (Mg,O): 145.86 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 97). — Je nach Methode der Darst., namentlich je nach der Dauer und Stärke des Glühens zeigt das MgO wechselnde Eigenschaften in bezug auf die Härte, D., Verhalten gegen H_2O, nicht aber auf die Lösungswärme in Säuren. BERTHELOT (*Thermochim.* 2, 257); MARIGNAC (*N. Arch. phys. nat.* **42**, 209; *J. B.* **1871**, 75). Das aus Magnesia alba durch mäßiges Glühen dargestellte MgO bildet ein weißes, weiches und sehr voluminöses Pulver von D. 3.20, KARSTEN, 3.07. RICHTER. Nach heftigem Glühen im Porzellanofen wird MgO kristallinisch und zeigt D. 3.647. H. ROSE (*Pogg.* **74**, 437; *J. B.* **1847** u. **1848**, 396). Das aus normalem $MgCO_3$, FINDEISEN, oder aus $Mg(NO_3)_2$ dargestellte MgO ist weniger voluminös. D. von MgO, dargestellt durch Erhitzen α) auf 350°, β) auf 440°, γ) durch einstündiges Erhitzen auf schwache Dunkelrotglut, δ) durch zwölfstündiges Erhitzen auf Weißglut:

	α)	β)	γ)	δ)
D.^{0}	3.1932	3.2014	3.2482	3.5699
D.^{100}	3.0971	3.1263	3.1909	3.5131

γ) und δ) sind besonders hart, schwer zerreiblich und als Pulver sehr dicht. DITTE (*Compt. rend.* **73**, 111, 191, 270; *J. B.* **1871**, 74). D. des nach BRÜGELMANN dargestellten kristallinischen 3.38 bis 3.41, des amorphen 3.48. BRÜGELMANN. D.^{0} des nach HOUDARD gewonnenen 3.579. D. des künstlichen Periklases 3.56; Härte zwischen Feldspat und Quarz. OTTO u. KLOOS. D. des amorphen, 3.35 bis 3.36. D. des durch Erhitzen bis fast zum Schmelzen kristallinisch gewordenen 3.20 bis 3.23. ARNDT (*Chem. Ztg.* **30**, 211; *C.-B.* **1906**, I, 1213). D.^{20} nach zehnstündigem Erhitzen im Windofen: 3.577; D.^{20} von teilweise kristallinisch gewordenen Magnesiaplatten eines elektrischen Ofens: 3.589; D.^{20} von im elektrischen Ofen geschmolzenem MgO: 3.654. MOISSAN (*Compt. rend.* **118**, 506; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, 1020; *J. B.* **1894**, 566; *Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 136; *J. B.* **1895**, 694). — D. des Periklases 3.75, SCACCHI; 3.674, DAMOUR. Härte fast 6.

Wird vor dem Schmelzen kristallinisch. ARNDT. Ueber Darst. von kristallisiertem MgO vgl. oben. Durch Einw. von CaO auf schmelzendes Magnesiumborat im Porzellanofen erhält man MgO in durchscheinenden Kristallen mit Würfel- und Oktaederflächen, von der Härte des Feldspates, D. 3.636 unangreifbar von verd. Säuren. EBELMEN (*Compt. rend.* **33**, 525; *J. B.* **1851**, 15). Auch durch Einw. von CaO oder von Wasserdampf auf $MgCl_2$ bei Glühtemperatur erhält man das MgO kristallisiert. DAUBRÉE (*Compt. rend.* **39**, 153; *J. B.* **1854**, 9). In schmelzendem $MgCl_2$ bildet sich häufig MgO, entweder in fein verteilter Form, l. in Säuren, oder — wenn längere Zeit geschmolzen wird — in harten Kristallen, die sechsseitige Blättchen bilden. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 187; *J. B.* **1859**, 5). Durch Glühen in einem langsamen Strome von gasförmigem HCl verwandelt sich MgO in völlig farblose oder grünliche, bei Gehalt an Fe_2O_3 gelbliche Würfeloktaeder, welche langsam aber vollständig in HNO_3 und anderen Säuren l.

sind. Deville (*Compt. rend.* 53, 199; *J. B.* 1861, 7). Auch bei heftigem Glühen von $MgSO_4$ mit Alkalisulfat erhält man kristallisiertes MgO. Debray (*Compt. rend.* 52, 985; *J. B.* 1861, 8). Im elektrischen Lichtbogen wird MgO schwieriger kristallinisch als CaO; gegen 2500° entstehen durchsichtige Kristalle von MgO, beim Erhitzen mit 360 Amp. und 70 Volt (3000°) gibt es eine geschmolzene, durchsichtige Masse. Moissan (*Compt. rend.* 115, (1892) 1034; *Bull. soc. chim.* [3] 9, (1893) 955; *J. B.* 1892, 689). — Bei der Weißglut des Ofenfeuers ist MgO unschmelzbar und nicht flüchtig; in der Sauerstoff-Leuchtgasflamme schmilzt es bei anhaltendem Erhitzen teilweise und verdampft, sodaß aus MgO gefertigte Leuchtstifte löcherig werden. Caron (*Compt. rend.* 66, 850; *J. B.* 1868, 941 und 978). Geräte (Röhren, Tiegel, Reagenzgläser) aus MgO können ohne Vorwärmung der Gebläseflamme ausgesetzt werden, Arndt; beim Abkühlen solcher Geräte ist jedoch Vorsicht nötig. Wedekind (*Chem. Ztg.* 30, 329; *C.-B.* 1906, I, 1517). Sie sind gegen Schmelzen, sogar gegen Alkalien, sehr widerstandsfähig; als Diaphragmen sind sie vielfach dem Porzellan vorzuziehen. Arndt, auch Wedekind. Mikroskopische Untersuchung zeigte, daß Röhren aus MgO für Pyrometer empfehlenswerter sind, als Quarz, besonders, wenn sie nicht mit Glasur überzogen sind. Austin u. Mellor (*J. Soc. Chem. Ind.* 26, 380; *C.-B.* 1907, II, 369). Im Knallgasgebläse wird MgO halbteigig, durchscheinend wie Porzellan und erreicht dabei das Maximum der Härte, D. und Kohäsion. Tessié du Motay u. Maréchal (*Bull. soc. chim.* [2] 10, 318; *J. B.* 1868, 914). Schon Guyton-Morveau, Clarke (*Ann. Phil.* 17, (1821) 421) und H. Davy gelang es, MgO im Knallgasgebläse oder im Kreise einer Volta'schen Säule oberflächlich zu schmelzen. Nach Arndt schmilzt es in der Knallgasflamme nur, wenn es mit SiO_2, Fe_2O_3, CaO usw. verunreinigt ist. Reines MgO schmilzt um 2500°. Arndt. Bei gleichzeitiger Einw. einer Batterie von 185 Bunsenelementen, eines Brennglases und einer Wasserstoffflamme verflüchtigt sich MgO in weißen Dämpfen. Despretz (*Compt. rend.* 28, 755; *J. B.* 1849, 35). Gerät bei 7 Min. langem Erhitzen mittels eines Stromes von 110 Volt und 700 Amp. in lebhaftes Sieden. Die Verflüchtigung ist bei Ggw. von Zuckerkohle drei bis viermal so stark als bei Abwesenheit derselben, vielleicht wegen intermediärer B. von Mg und Magnesiumcarbid. Lebeau (*Compt. rend.* 144, 799; *C.-B.* 1907, II, 19); hierzu auch Slade (*Proc. Chem. Soc.* 23, 152; *C.-B.* 1907, II, 1052). Das auf Weißglut erhitzte MgO besitzt ein außerordentlich starkes Lichtemissionsvermögen. Das Licht unterscheidet sich nicht von demjenigen des brennenden Mg. Hierüber, sowie über die Darst. von Leuchtstreifen aus MgO vgl. u. a. Caron (*Compt. rend.* 66, 850; *J. B.* 1868, 941 u. 978); Tessié du Motay u. Maréchal; auch Hofmann (*Ber. über die Entw. der chem. Ind., Braunschweig* 1875, 553). MgO opalisiert in Crookes'schen Röhren rötlich. Crookes (*Proc. Roy. Soc.* 32, 206; *J. B.* 1881, 132). Bei einem Gehalt von 1 % Cr_2O_3 fluoresziert es schön rot. Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 103, 1107; *J. B.* 1886, 397). Im Kathodenlicht leuchtet es sehr stark. Jackson (*J. Chem. Soc.* 65, 734; *J. B.* 1894, 186). Nach Bary (*Compt. rend.* 130, 776; *C.-B.* 1900, I, 894) phosphoresziert es weder in Röntgen- noch in Becquerelstrahlen. — Geruch- und geschmacklos. Färbt nasses Lackmuspapier blau. — Für das elektrische Leitvermögen gilt das beim CaO (S. 204) Gesagte. Horton. — Löst sich in rund 172000 T. H_2O von 18°. Dupré u. Bialas (*Z. angew. Chem.* 16, 54; *C.-B.* 1903, I, 497). Die Löslichkeit des durch Erhitzen von sog. „schwerem" künstlichem $MgCO_3$ erhaltenen ist größer als diejenige des aus „leichtem" dargestellten, wenigstens wenn man nur wenig über die zur Zers. nötige Temp. erhitzt hat. Höher erhitztes Oxyd ist wesentlich schwerer löslich, was auf eine Polymerisation zurückzuführen sein soll. Anderson (*J. Chem. Soc.* 87, 257; *C.-B.* 1905, I, 658, 1306). — Löst sich in 2 T. geschmolzenem KOH; die Schmelze absorbiert O aus der Luft. Meunier (*Compt. rend.* 60, 557; *J. B.* 1865, 163). Beim Schmelzen mit der gleichen Menge BaO entsteht eine bröcklige, glänzende Masse. Beim Glühen gleicher Gew.-T. MgO und CaO entsteht eine halbglasige Masse. Morveau. Glüht man 4 Mol. CaO mit 3 Mol. MgO zwei Stunden lang, so erhält man eine leichte, pulverige M., die nicht verglast ist und sich mit W. stark erhitzt. Heldt.

c) *Chemisches Verhalten.* — Ueber die Zers. durch K oder durch den elektrischen Strom nach DAVY vgl. S. 366, 368. Ueber diejenige durch PCl_3 bei $Mg_3(PO_4)_2$, durch CS_2 bei MgS. — Beim Erhitzen in den Dämpfen von metallischem Mg erfolgt teilweise Dissoziation unter Entwicklung von Sauerstoff. MORSE u. WHITE (*Chem. N.* **63**, 279; *J. B.* **1891**, 263). — Trockener H_2S wirkt auf trockenes MgO bei Temppp. zwischen 15 und 40° ganz unbedeutend ein; bei Ggw. von etwas Feuchtigkeit findet dagegen Gewichtszunahme des MgO statt. HUGHES (*Phil. Mag.* [5] **33**, 471; *J. B.* **1892**, 546). Beim Erhitzen in H_2S entsteht sehr wenig MgS. SCHUMANN (*Ann.* **187**, 286; *J. B.* **1877**, 205). — SO_2 wird erst bei 360° absorbiert, und zwar so langsam, daß sich das MgO erst in drei Monaten vollständig verwandelt hatte. BIRNBAUM u. WITTICH (*Ber.* **13**, 651; *J. B.* **1880**, 257). — Absorbiert bei Rotglut Cl unter B. von $MgCl_2$ und Freiwerden von Sauerstoff. DAVY. Vgl. $MgCl_2$. — Trockenes HCl-Gas soll bei gewöhnlicher Temp. noch nicht, wohl aber bei 40° mit MgO reagieren. VELEY (*Chem. N.* **71**, 34; *J. B.* **1895**, 509). — Dämpfe von CCl_4 verwandeln in der Glühhitze in $MgCl_2$, wobei CO_2, CO, $COCl_2$ und Cl entstehen. L. MEYER u. WILKENS (*Ber.* **20**, (1887) 681). — Durch Br wird glühendes Mg nicht zersetzt. BALARD. — Ueber Verhalten gegen W. und Säuren vgl. $Mg(OH)_2$. — Schmelzendes NaCl wird durch MgO nicht zersetzt. KARSTEN (*Salinenkunde* **2**, (1847) 50, 280).

	Berechnet von KRAUT.		HENRY. WOLLASTON.	GAY-LUSSAC.	BERZELIUS.	HISINGER.
Mg	24	60	59.3	59.5	61.29	61.7
O	16	40	40.7	40.5	38.71	38.3
MgO	40	100	100.0	100.0	100.00	100.0

Das kristallisierte MgO, welches DEVILLE durch Erhitzen des amorphen MgO im langsamen HCl-Strom erhielt, enthielt 98.4 % MgO und 1.8 % Fe_2O_3. Der Periklas enthält 6 bis 8.6 % FeO. — Magnesia usta enthält Spuren von NH_4NO_2, aber kein MgO_2. STRUVE (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 22). Wurde die Magnesia usta aus chlorhaltiger Magnesia alba dargestellt, so enthält sie noch Chlor. H. ROSE.

C. *Magnesiumhydroxyd.* $Mg(OH)_2$. — Mineralisch als *Brucit.* — a) *Darstellung.* 1. Aus MgO. Geglühtes MgO erhitzt sich nach DAVY etwas, nach anderen Autoren nicht merklich mit H_2O. Das durch Glühen von Magnesia alba erhaltene MgO erwärmt sich nicht mit W., das durch langes Erhitzen von $MgCO_3,3H_2O$ auf 300° erhaltene erhitzt sich dagegen mit W. sehr stark. H. ROSE (*Pogg.* **86**, (1852) 283). Die B. von $Mg(OH)_2$ erfolgt beim Befeuchten mit k. oder sd. W. augenblicklich. REES. — Je nach dem Ausgangsmaterial und nach der beim Glühen herrschenden Temp. zeigt das MgO ein verschiedenes Verhalten gegen Wasser. Das aus $MgCl_2$ oder aus $Mg(NO_3)_2$ durch Erhitzen auf Rotglut erhaltene MgO ist hydraulisch: bereitet man daraus mit wenig W. einen Teig, so gesteht derselbe beim Liegenlassen in W. zu einer festen M., die Marmor ritzt, in dünner Schicht durchscheinend und kristallinisch ist und an der Luft nur wenig CO_2 anzieht. War aber das MgO zwölf Stunden lang auf Weißglut erhitzt worden, so erhärtet es mit W. nicht mehr oder nur sehr langsam. Aus Magnesia alba hergestelltes MgO liefert unter allen Umständen ein weiches $Mg(OH)_2$. DEVILLE (*Compt. rend.* **61**, 975; *J. B.* **1865**, 174); KNAPP (*Dingl.* **202**, 513; *Wagners Jahresber.* **1872**, 429), Sonst schlecht löschbares MgO verwandelt man durch Einw. von W. oder Wasserdampf bei 150° in $Mg(OH)_2$. SALZBERGWERK NEU-STASSFURT (*D. R.-P.* 53574 (1890); *J. B.* **1890**, 2686). — Auch das aus Magnesit dargestellte MgO ist hydraulisch; es gesteht beim Liegen unter W. und wird hart wie Portlandcement. SCHWARZ (*Dingl.* **186**, 25; *J. B.* **1867**, 915). — Das durch Zers. von $Mg(NO_3)_2$ auf verschiedene Temp. von DITTE erhaltene MgO α) bis δ), vgl. S. 387 zeigt folgendes Verhalten, wenn es mit W. zu Stäben und Kugeln geformt wird: α) gesteht innerhalb fünf Stunden, bleibt aber auch bei achtmonatlichem Aufbewahren unter W. weich und zerreiblich. Das durch Trocknen bei 100° erhaltene $Mg(OH)_2$ ist weich, unfühlbar und besitzt D.° 2.3261. — β) Gesteht mit W. inner-

halb drei Stunden; die M. erhärtet unter W. in zwei Monaten allmählich, gleicht dann poliertem Marmor, läßt sich aber noch leicht zerdrücken und liefert beim Trocknen ein Hydrat von D. 2.3631, welches sich weniger weich anfühlt als das aus α) erhaltene. — γ) Gesteht mit W. innerhalb zwei Stunden; durch zweimonatliches Liegen unter W. werden die Stücke sehr hart, schwer zerbrechlich und schwer zu einem sandigen Pulver zerreiblich, welches Marmor ritzt und durch Trocknen bei 100° ein Hydrat von D. 2.604 liefert. — δ) Reagiert selbst bei mehrtägigem Liegen in W. nicht mehr damit. DITTE (*Compt. rend.* **73**, 111, 191, 270; *J. B.* **1871**, 74). Vgl. auch unten, c).

2. Durch Fällen von Magnesiumsalzlösungen mit überschüssigem KOH oder NaOH. Hierbei erhält man es auch nach dem Auswaschen nicht alkalifrei. GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* **17**, (1821) 354), schwierig alkalifrei, MARCHAND u. SCHEERER (*J. prakt. Chem.* **50**, 385; *J. B.* **1850**, 299), dagegen frei von Cl und SO_3, wenn die Lsgg. diese Bestandteile enthielt. PATTEN (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 186; *C.-B.* **1903**, I, 788). Verbraucht beim Ausfällen aus wss. $MgCl_2$ mittels KOH mehr als die theoretisch notwendige Menge Basis. PATTEN. — 3. In kristallisierter Form durch Erhitzen von 12 g $MgCl_2,6H_2O$ mit 60 g H_2O und 340 g KOH auf 210° oder mit 430 g KOH auf 180°; hierbei tritt völlige Lösung ein und beim Erkalten erhält man gut ausgebildete Kristalle von $Mg(OH)_2$. Bei Anwendung von NaOH statt KOH tritt zwar nicht Lsg., aber doch Umwandlung ein. DE SCHULTEN (*Compt. rend.* **101**, (1885) 72).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Thermochemisches: Bildungswärme (Mg,O,H_2O): 148.96 Kal.; (Mg,O_2,H_2): 217.32 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, 233, 402; **12**, 85, 271; *J. B.* **1875**, 79). Ueber Wärmetönung bei der Fällung aus Magnesiumsalzlösungen mittels NH_3 bzw. NaOH: BERTHELOT (*Compt. rend.* **103**, 844, 966; *J. B.* **1886**, 213). — $Mg(OH)_2$ bildet ein weißes Pulver; wird es gefällt und bei 100° getrocknet, so bildet es eine halbdurchsichtige, zusammenhängende, weiche, sehr spröde Masse. — $D.^{15}$ des künstlichen, kristallisierten 2.36. DE SCHULTEN. D. des Brucits 2.35 bis 2.46. Härte desselben 2.5. — Trigonal. $\alpha = 81°12$ (a : c = 1 : 1.5208). An natürlichen Kristallen: {111}, {100}, {11$\bar{1}$}, {10$\bar{1}$}, {110}, {557}, {441}, {44$\bar{3}$}. (111) : (100) = 60°20½'; (100) : (010) = 97°37½. Höchst vollkommen spaltbar nach {111}. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 117).

Ueber die Eigenschaften des $Mg(OH)_2$ als Gel: VAN BEMMELEN (*Z. anorg. Chem.* **18**, 98; *C.-B.* **1898**, II, 1161). — $Mg(OH)_2$ löst sich sowohl bei Siedehitze wie bei gewöhnlicher Temp. in 55368 T. H_2O. FRESENIUS (*Ann.* **59**, (1846) 117). Löst sich in 5142 T. W. von 15.5°, FYFE (*Edinb. phil. J.* **5**, 305), in 5800 T. W. von 15°, HENRY (*J. Pharm.* **13**, 2), in 7900 T., KIRWAN, in 16000 T., DALTON, in 100000 bis 200000 T. k. W., BINEAU, in 36000 T. sd. Wasser, FYFE. Aus Versuchen über das Gleichgewicht $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftharpoons MgCl_2 + 2NH_4OH$ läßt sich bei 10° die Löslichkeit $3.5 \cdot 10^{-4}$ Mol. pro l, LOVÉN (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 404); bei 29° diejenige $2.3 \cdot 10^{-4}$ berechnen. HERZ u. MUHS (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 138). — Leitfähigkeit einer bei 18° gesättigten Lsg.: k = 83; hieraus berechnet sich ein Gehalt von 9 mg $Mg(OH)_2$ im Liter. Temperaturkoeffizient der Sättigung um 18° herum: 0.000. KOHLRAUSCH u. ROSE (*Wied. Ann.* **50**, 127; *J. B.* **1893**, 102). Spez. Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. bei 18°: $K \cdot 10^6$ = 69 bis 94. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44**, 197; *C.-B.* **1903**, II, 275). — Ist in Ggw. von 0.8 g NaOH in einer mindestens 16 %igen Lsg. von NaCl völlig unl., was sich zur Trennung von $Ca(OH)_2$ benutzen läßt. MAIGRET (*Bull. soc. chim.* [3] **33**, 631; *C.-B.* **1905**, II, 167). Unl. in konz. wss. Lsgg. von NaCl, Na_2SO_4, $NaNO_3$, KNO_3, $BaCl_2$ und $Ba(NO_3)_2$. KARSTEN. Die Ggw. von $CaSO_4$ oder $Ca(OH)_2$ verändert die Löslichkeit nicht, HENRY, Ggw. von NH_4-Verbindungen erhöht die Löslichkeit nicht, vgl. S. 381. — Die Lsg. reagiert schwach alkalisch. FRESENIUS.

c) *Chemisches Verhalten.* — Geht noch unterhalb Glühtemperatur in MgO über. Im trockenen Raum verändert es seine Zus. bis 350° nicht und verliert zwischen 350° und schwacher Glühhitze sein Hydratwasser. Nimmt,

wenn über H_2SO_4 getrocknet und nicht erhitzt, an feuchter Luft noch 1.6 Mol. H_2O auf, verliert aber diese Fähigkeit nach dem Erhitzen auf 200°. Das durch Erhitzen auf dunkle Rotglut entstandene MgO bindet im feuchten Raum wieder 1½ Mol. H_2O, davon ein Mol. fest unter Rückbildung von $Mg(OH)_2$ (Unterschied von $Be(OH)_2$). Nach noch stärkerem Glühen hydratisiert es sich in einer Wasserdampf enthaltenden Atmosphäre nur noch teilweise, nach 20-stündigem Glühen bindet es überhaupt kein W. mehr. VAN BEMMELEN (*J. prakt. Chem.* [2] **26**, (1882) 237). — Löslich in Säuren, auch nach dem Glühen; nur das im Porzellanofen heftig geglühte, dichte MgO löst sich in Säuren nicht oder erst nach längerer Zeit. H. ROSE (*Pogg.* **74**, (1850) 437). Das aus $MgCO_3$ durch Glühen dargestellte MgO α) bis δ), vgl. S. 387, zeigt folgendes Verhalten: α) und β) lösen sich beim Eintragen in verd. H_2SO_4 unter Zischen wie glühendes Fe in W.; γ) und δ) lösen sich langsamer ohne Zischen. DITTE. — CO_2 liefert mit $Mg(OH)_2$ ausschließlich saures Karbonat. RAIKOW (*Chem. Ztg.* **31**, 55; *C.-B.* **1907**, I, 695). — $Mg(OH)_2$ scheidet aus Lsgg. der Sulfate des Mn, Fe und Ni reichliche Mengen basischer Salze dieser Metalle ab. FINK (*Ber.* **20**, (1887) 2106). Vertreibt aus Lsgg. von Ammoniumverbindungen das NH_3 ziemlich schwierig, selbst beim Kochen; Verbb. wie $(NH_4)MgPO_4$ werden durch Kochen mit $Mg(OH)_2$ besonders schwer zersetzt. BERTHELOT u. ANDRÉ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **11**, 294; *Bull. soc. chim.* [2] **47**, 835; *J. B.* **1887**, 16) (mit Zahlenangaben).

	Berechnet von VAN BEMMELEN.	BERZELIUS.		REES.	DEVILLE.	VAN BEMMELEN.	DE SCHULTEN.
MgO	68.96	69.4 bis	70.2	69.52	68.3	68.65	68.62
H_2O	31.04	30.6 bis	29.8	30.48	31.7	31.35	30.42
$Mg(OH)_2$	100.00	100.0	100.0	100.00	100.0	100.00	99.04

DEVILLE's $Mg(OH)_2$ war aus hydraulischem MgO gewonnen. — Brucit enthält außer $Mg(OH)_2$ noch 0.12 bis 5.6% FeO, zuweilen auch MnO, CaO und CO_2.

D. *Magnesiumperoxyd.* — Mg löst sich in H_2O_2 langsam zu einer stark alkal. Fl., welche beim Abdampfen eine weiße, stark alkal. reagierende, in W. l. M. von der Zus. des $Mg(OH)_2$ hinterlassen soll. WELTZIEN (*Ann.* **138**, 132; *J. B.* **1866**, 107). — 1. Versetzt man die Lsg. eines Mg-Salzes mit 3%igem H_2O_2 und fällt mit NH_3, so enthält der Nd. nach dem Auswaschen eine geringe Menge von aktivem Sauerstoff. HAASS (*Ber.* **17**, (1884) 2254). Ein bedeutend haltbareres peroxydhaltiges Magnesiumpräparat erhält man, wenn man gepulvertes Na_2O_2 mit gepulvertem MgO oder basischem Magnesiumkarbonat mischt und die zur Umsetzung nötige Wassermenge in einem Teil des MgO gleichmäßig verteilt zuführt. WAGNITZ (*D. R. P.* 107231 (1899); *C.-B.* **1900**, I, 792). Ein Präparat, welches mehr als 30% MgO_2 enthalten kann, wird dargestellt durch Einw. von Na_2O_2 oder BaO_2 auf in W. gelöste Mg-Salze, wie $MgCl_2$. HOMEYER (*Ap. Ztg.* **17**, 697; *C.-B.* **1902**, II, 1146). Vorteilhaft setzt man dem Gemisch von Na_2O_2 und Mg-Salzen noch vor der Lsg. eine bestimmte Menge von NH_4-Salzen zu, welche einerseits durch die bei ihrer Lsg. eintretende Wärmeabsorption die Reaktionswärme des sich lösenden Na_2O_2 unschädlich machen, andererseits mit dem entstehenden Reaktionswasser sofort eine konz. Lsg. bilden und es daher weniger schädlich machen und schließlich auch verunreinigendes $Mg(OH)_2$ lösen und dadurch die Reinigung vereinfachen. KRAUSE (*D. R. P.* 179781 (1901); *C.-B.* **1907**, I, 1082). Sehr reiches Peroxyd erhält man aus einer Lsg. von 10 g $MgSO_4$ in 200 ccm H_2O auf Zugabe von 20 g 30%igem H_2O_2 und 500 ccm zweifach normaler NaOH. Der hierbei entstehende, schlammartige Körper entspricht der Zus. Mg_2O_3 oder MgO,MgO_2. Der so zusammengesetzte Körper verliert sowohl bei schnellem Trocknen mit A. und Ae. (B. von Aldehyd), als auch auf Thon bei gewöhnlicher Temp. und Druck im Exsikkator schnell Sauerstoff. Bei 25° bis 37° nimmt der Verlust an O mit der Zeit ab und hört auf, wenn die Zus. etwa einer Formel $3MgO,MgO_2,aq$ entspricht. Bei Ggw. von W. ist der Verlust an O besonders stark und kann bei fortdauerndem Auswaschen mit k. W. quantitativ nach $Mg(OH)_4 = Mg(OH)_2 + H_2O_2$ verlaufen. RUFF u. GEISEL

(*Ber.* 37, (1904) 3683). Wäscht man das durch Umsetzen mit Na_2O_2 erhaltene Peroxyd mit W. aus, so verliert es viel Sauerstoff. Daher vermeidet man vorteilhaft jeden Ueberschuß an W. bei der Darst., setzt ev. sogar A. zum Reaktionsgemisch, filtriert dasselbe schnell, ohne es auszuwaschen, trocknet es bei 50° bis 60° vollkommen und reinigt es erst dann durch weiteres Auswaschen. Während sonst selten mehr als 15% MgO_2 in der gereinigten Substanz enthalten sind, kann man auf die beschriebene Weise völlig haltbare Prodd. bis zu 27% MgO_2 darstellen. Krause (*D. R. P.* 168271 (1901); *C.-B.* **1906**, I, 1198). — 2. Trockenes, wasserfreies MgO wird mit chemisch reinem H_2O_2 angerührt; das entstehende Prod. ist wasserfrei und kann von dem daneben entstehenden reinen W. leicht getrennt werden; auch braucht es nicht ausgewaschen zu werden, da es keine Verunreinigungen enthält. Durch Wiederholung des Verfahrens läßt sich das Prod. an Peroxyd anreichern. Merck (*D. R. P.* 171372 (1903); *C.-B.* **1906**, II, 380). — 3. Man elektrolysiert die Lsg. eines Mg-Salzes derart, daß die kathodische Abscheidung des Mg bei Ggw. von H_2O_2 stattfindet. Im Anodenraum befindet sich am besten $MgCl_2$, im Kathodenraum dient H_2O_2 als Elektrolyt; während die in diesem entstehende freie S. durch $Mg(OH)_2$ abzustumpfen ist. Man elektrolysiert mit sechs bis sieben Volt Klemmenspannung. Das Peroxyd löst sich von selbst leicht von der Platin- oder Zinnkathode ab (als Anode dient Pt oder Kohle). Die Rk. verläuft vermutlich nach: $Mg + H_2O_2 + 2H_2O = Mg{<}^{(OH)_2}_{(OH)_2} + 2H$. Hinz (*D. R. P.* 151129 (1902); *C.-B.* **1904**, I, 1305).

Technisches Peroxyd, aus Peroxyd, Hydroxyd und Konstitutionswasser bestehend, enthält häufig 8% aktiven Sauerstoff; es besitzt dann D. 0.615 [(?, nach *C.-B.*)]. Stabile Prodd. enthalten 9.2, 8, 6.9 oder 4.3% O; liegt ihr Gehalt an aktivem O zwischen zweien dieser Zahlen, so verlieren sie soviel O, bis die nächstniedrigere der angegebenen vier Zahlen erreicht ist. Löst sich in 14550 T. W. von 20°; ist in trockener Atmosphäre bis 160° beständig, in wss. Suspension zerfällt es schwieriger als SrO_2 und BaO_2, aber leichter als ZnO_2. Foregger u. Philipp (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, 298, 461; *C.-B.* **1906**, I, 1598; II, 207).

Magnesium und Stickstoff.

Uebersicht: A. *Stickstoffwasserstoffsaures Magnesium*, S. 392. — B. *Magnesiumnitrid*, Mg_3N_2, S. 392. — C. *Magnesiumnitrit.* $Mg(NO_2)_2$, mit 2 oder 3 Mol. H_2O, S. 394. — D. *Magnesiumnitrat.* a) *Basisches.* α) $4MgO,N_2O_5$, S. 395. — β) $3MgO,N_2O_5$, S. 395. — b) *Normales.* $Mg(NO_3)_2$, S. 396.

A. *Stickstoffwasserstoffsaures Magnesium.* — Mg löst sich in wss. N_3H unter Gasentwicklung; durch Umsatz von $MgSO_4$ mit BaN_6 entsteht ein in W. ll. Salz. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Explosion. Beim Kochen mit W. verliert es seine explosiven Eigenschaften gänzlich. Curtius u. Rissom (*J. prakt. Chem.* [2] 58, (1898) 291).

B. *Magnesiumnitrid.* Mg_3N_2. a) *Bildung und Darstellung.* — Bildet sich beim Erhitzen von Mg in gasförmigem NH_3 oder Stickstoff. Briegleb u. Geuther (*Ann.* **123**, 236; *J. B.* **1862**, 103), oder bei starkem Glühen von Magnesiumsilicid in Stickstoff. Geuther (*Jenaische Z.* 2, 205; *J. B.* 1865, 189). Bereits Deville u. Caron (*Compt. rend.* **44**, 394; *J. B.* 1857, 148; *Ann. Chim. Phys.* [3] 67, (1863) 349) beobachteten, daß sich bei der Destillation von rohem Mg zuweilen auf dem destillierten Metall farblose, durchsichtige Nadeln zeigten, die an der Luft schnell zerfallen und durch W. ohne Gasentwicklung in $Mg(OH)_2$ und NH_3 zersetzt werden. — Man leitet über 0.4 g in einem Porzellanschiffchen befindlicher Magnesiumfeile einen mäßigen Strom von trocknem und sauerstofffreien N und

erhitzt, sobald die Luft vollständig verdrängt ist, das Porzellanrohr, in welchem sich das Schiffchen befindet, schnell zu starkem Glühen. Während der N schnell absorbiert wird, nimmt das Mg um 17.4 bis 19.1 % an Gewicht zu, (ber. 38.9 %), obgleich sich ein T. desselben verflüchtigt. Das entstehende Prod. und das Porzellanschiffchen zeigten sich geschwärzt, da durch Reduktion Si gebildet wurde. Wendet man bereits einmal gebrauchte Schiffchen an, so wird die Verunreinigung durch Si fast völlig vermieden. BRIEGLEB u. GEUTHER. — Entsteht auch beim Verbrennen von Mg in einem Tiegel unter Umrühren mit einem Eisendraht. SMITS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **15**, (1896) 135; *J. B.* **1893**, 471). — Beim Erhitzen von Magnesiumpulver im Verbrennungsrohr unter Ueberleiten von NH_3 gelingt die Ueberführung noch besser, als im Strome von N; das Mg entzündet sich an einer Stelle und die Rk. schreitet alsbald durch die ganze Röhre vorwärts. SMITS; PASCHKOWETZKY (*J. prakt. Chem.* [2] **47**, 89; *J. B.* **1893**, 472). — Erhitzt man in einem Porzellantiegel, also bei ungenügendem Luftzutritt, Magnesiumfeile bis zur Entzündung, so geben 100 T. Mg 25 bis 27 T. Nitrid. MALLET (*Chem. N.* **38**, 39; *J. B.* 1878, 241). Man füllt einen kleinen Eisentiegel zu zwei Dritteln mit Magnesiumpulver, bedeckt ihn mit einem durchlochten Eisendeckel, verklebt das Loch des Deckels mit angefeuchtetem Asbestpapier und durchstößt dies einmal mit einer Stecknadel; an der Seite wird der Deckel mit Asbestmasse angedichtet. Man vertreibt sodann zunächst die Feuchtigkeit durch vorsichtiges Erhitzen des oberen Teiles des Tiegels und erhitzt ihn dann auf schräg gestellter Gebläseflamme 15 bis 20 Minuten auf helle Rotglut. Das erhaltene Reaktionsprodukt besteht aus Mg_3N_2 von 96 bis 98 %, welches mit einer dünnen weißen Schicht von MgO bedeckt ist. EIDMANN u. MÖSER (*Ber.* **34**, (1901) 393). — Langfaserige Magnesiumspäne werden durch Schlagen in eine eiserne Form zu einem cylindrischen Körper geformt, der dann durch den Bunsenbrenner entzündet, unter verhältnismäßig geringer Rauchentwicklung verbrennt. Die entstehende M. von Mg_3N_2 ist äußerlich nur von einer dünnen Schicht von MgO bedeckt. KIRCHNER (*Chem. Ztg.* **25**, 395; *C.-B.* **1901**, I, 1306). — Durch Erhitzen von Mg an der Luft in einem Tiegel mit $^1/_3$ T. Cr_2O_3 oder mit 1 T. CaO oder mit $^1/_4$ T. CuO oder auch mit BaO, SrO, FeO, MnO, NiO oder CoO. Das Erhitzen ist im unbedeckten Eisentiegel bis zum Erglühen der Oberfläche auszuführen. Das Mg reduziert hierbei z. T. die angewandten Oxyde. — Durch Erhitzen gleicher Gewichtsteile von Mg und Fe oder Cu, Ag, Pb, MgO oder SiC in einem offenen Eisentiegel, wobei die M. fortschreitend von oben nach unten in helle Rotglut gerät; es ist hierbei wesentlich, während des fünf- bis zehn Minuten andauernden Erhitzens die Flamme nicht zu entfernen. Die beigemengten Substanzen scheinen nur eine auflockernde Wrkg. zu besitzen. EIDMANN u. MÖSER (*Ber.* **34**, (1901) 391). — Man bringt Mg mit chemisch reinem Graphitpulver in einer Atmosphäre von H zum Glühen und rührt dann an der Luft vor dem gänzlichen Abkühlen mit einem Glasstabe um. Die B. erfolgt unter Glüherscheinung. SZTANKAY (*Pharm. Post.* **29**, 53; *C.-B.* **1896**, I, 741). — Man erhitzt im elektrischen Ofen MgO mit Kohle unter Durchblasen von Stickstoff. MEHNER (*D. R. P.* 88999 (1895); *Ber.* **29**, (1896) 925 (Ref.)); vgl. auch NEUBURGER (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1761; *C.-B.* **1906**, I, 792). — Man leitet N über MgH: $3MgH + 3N = Mg_3N_2 + NH_3$; bei weiterer Behandlung mit H wird das MgH unter B. von NH_3 regeneriert: $Mg_3N_2 + 9H = 3MgH + 2NH_3$. KAISER, bei NEUBURGER (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1761; *C.-B.* **1906**, I, 792). — Ueber die B. von Mg_3N_2 aus Mg beim Erhitzen mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen vgl. chem. Verhalten des Mg, S. 372. — Vorlesungsversuche bezügl. Darst. aus Mg und N oder NH_3 und Eigenschaften des Mg_3N_2: MERZ (*Ber.* **24**, (1891) 3940; *J. B.* **1891**, 490).

b) *Eigenschaften.* — Grünlichgelbe, amorphe M., welche beim Erhitzen bräunlich gelb, in der Rotglut gelbbraun erscheint. BRIEGLEB u. GEUTHER. — Wird durch O- und H_2O-freien H nicht reduziert; mit Wassergas werden MgO, C, Cyanamid und andere Prodd. gebildet. WHITEHOUSE (*J. Soc. Chem. Ind.* 26, 738; *C.-B.* **1907**, II, 1560). — Oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft langsam zu MgO und verbrennt beim Erhitzen in trockenem O mit lebhaftem Glanze. Feuchte Luft und W. zersetzen schnell in NH_3 und MgO; tropft man wenig W. auf Mg_3N_2, so erhitzt es sich zum Sd. — Verd. und konz. HCl oder HNO_3 bilden $MgCl_2$ und NH_4Cl bzw. Nitrat, BRIEGLEB u. GEUTHER; konz. H_2SO_4 wirkt erst in der Wärme, PASCHKOWETZKY, dann unter Entw. von SO_2. — H_2S gibt bei schwachem Glühen MgS und Kristalle von $(NH_4)_2S$. — Erhitztes Cl bildet unter lebhaftem Erglühen $MgCl_2$ und NH_4Cl. — PCl_3 gibt Phosphorstickstoff. BRIEGLEB u. GEUTHER. PCl_3-Dämpfe veranlassen bei Rotglut heftige Rk., wobei P abdestilliert und die M. weißglühend wird. Der Rückstand besteht größtenteils aus $MgCl_2$ und P; ein Phosphid des Mg bildet sich hierbei nicht. SCHNEIDER (*Z. anorg. Chem.* 7, 358; *J. B.* **1894**, 567.) — $POCl_3$ läßt sich unverändert abdestillieren, bei 170° im Rohr bildet es eine dunkel gefärbte M., deren wss. Lsg. HPO_3 enthält. — CO_2 und CO zersetzen bei lebhafter Rotglut unter Abscheidung von C vollständig nach: $Mg_3N_2 + 3CO = 3MgO + 2CN + C$ bzw. nach: $2Mg_3N_2 + 3CO_2 = 6MgO + 2CN + C + 2N$. BRIEGLEB u. GEUTHER. Beim Erhitzen mit Alkalikarbonat reagiert Mg_3N_2 genau wie Ca_3N_2, vgl. S. 211. — Beim Glühen mit $NiCl_2$ bildet sich ein schwarzes, in Säuren mit grüner Farbe l. Prod. Da die Lsg. beim Fällen mit KOH Rk. auf NH_3 zeigt, so ist vielleicht ein Nitrid entstanden. Ebenso reagieren $FeCl_2$, $FeCl_3$ und $CoCl_2$, doch enthalten die hier entstehenden schwarzen Prodd. keinen N. Die Chloride von Cr, Hg und Ag geben deutlich Nitride, welche durch W. unter Entw. von NH_3 zers. werden. $PtCl_4$ gibt metallisches Pt; CuO oder $CuSO_4$ geben teils Cu, teils ein Nitrid; PbO_2, FeO und Fe_2O_3 reagieren heftig. SMITS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **15**, 135; *Ber.* **29**, (1896) 770 (Ref.)). — A. und C_2H_5J reagieren selbst bei 160° nicht mit Mg_3N_2. BRIEGLEB u. GEUTHER. Setzt sich mit absol. A. selbst bei 140° bis 160° nicht um. Glycerin und $H_2C_2O_4$ reagieren in absol. alkoholischer Lsg. nicht, dagegen reagiert Harnstoff. SMITS. Gegen Phenol, Triphenylphosphat, Benzylchlorid und Benzoesäureanhydrid ist Mg_3N_2 sehr wenig aktiv. PASCHKOWETZKY.

	Berechnet von PASCHKOWETZKY.		BRIEGLEB u. GEUTHER.		SMITS.	PASCHKOWETZKY.	
3Mg	72	72.00	72.7	73.4	71.55	70.63	70.93
2N	28	28.00	27.3	26.6		27.82	27.86
Mg_3N_2	100	100.00	100.0	100.0		98.45	98.79

Die Analysen von BRIEGLEB u. GEUTHER nach Abzug von 3.5 bzw. 4.2% beigemengtem MgO.

C. *Magnesiumnitrit.* $Mg(NO_2)_2$. *Mit* 2 *oder* 3 *Mol.* H_2O. — 1. Durch doppelte Umsetzung zwischen $MgSO_4$ und $Ba(NO_2)_2$. LANG (*Pogg.* **118**, 289; *J. B.* 1862, 99); HAMPE (*Ann.* 125, 334; *J. B.* **1863**, 160); RAY (*J. Chem. Soc.* 87, 177; *C.-B.* 1905, I, 211, 994). — 2. Durch doppelte Umsetzung zwischen $MgSO_4$ und $NaNO_2$ und fraktionierte Kristallisation kann es nicht direkt gewonnen werden, wohl aber durch Ausziehen mit A. von 94% und teilweises Abdestillieren im Vakuum. MATUSCHEK (*Chem. Ind.* 25, 207; *C.-B.* 1902, I, 1266). — 3. Man digeriert längere Zeit bei 50 bis 60° ein Gemisch von $AgNO_2$ und $MgCl_2$, filtriert, entfernt aus dem Filtrat das Ag durch H_2S und dampft zunächst auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz ein, darauf verdunstet man über H_2SO_4. SPIEGEL (*Chem. Ztg.* 18, 1423;

J. B. **1894**, 567). — Blättrig kristallinische Masse, Lang; rein weiße Salzmasse, Spiegel; dünne Blättchen, prismatische Säulen, Matuschek; blaßgelbe Krusten. Ray. — Zerfließlich. Lang; Hampe; Ray; Vogel (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 397). Ll. in absol. Alkohol. Hampe. — Zersetzt sich schon bei 100° unter Entw. von NO, sowie beim Kochen der wss. Lsg. Lang. Zersetzt sich in Lsg. bereits bei 100°. Matuschek. Trocknen bis zur Gewichtskonstanz ist nicht möglich, da hierbei bereits geringe Zers. stattfindet. Beim Erwärmen auf 97 bis 100° wird das Salz stark zersetzt, in Lsg. kann es jedoch längere Zeit unzersetzt gekocht werden. Spiegel. Der Kristallwassergehalt läßt sich bei 97 bis 98° bis auf ein Mol. entziehen; vertreibt man auch dieses, so geht gleichzeitig auch HNO_3 fort. Dunnington u. Smither (*Am. Chem. J.* **19**, 227; *J. B.* **1897**, 140). Zersetzt sich beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß allmählich unter Entw. roter Dämpfe. Beim Aufbewahren im Exsikkator verliert die Verb. mit drei Mol. H_2O allmählich ein Mol. und ist dann bei gewöhnlicher Temp. nicht mehr zersetzlich. Erhitzt man es im Vakuum, so erfolgt Zers. ähnlich wie bei $Ba(NO_2)_2$, S. 29. Dieselbe beginnt bei 60°; bei 120° ist das Nitrit vollständig zerstört und es hat sich ein Körper der Zus. $MgO,Mg(NO_3)_2$ gebildet, welcher bis 175° beständig ist. Ray. Sehr ähnliche Resultate erhielt Vogel.

	Berechnet von Spiegel.		Hampe.	Ueber H_2SO_4 getrocknet.		Vogel.
MgO	40	26.32	26.17	Mg	15.75	16.47
N_2O_3	76	50.00		NO_2	60.61	57.63
$2H_2O$	36	23.68	23.86	$2H_2O$	23.64	25.90 (Diff.)
$Mg(NO_2)_2,2H_2O$	152	100.00		$Mg(NO_2)_2,2H_2O$	100.00	100.00

	Berechnet von Spiegel.	Lang.	Spiegel.			Vogel.
MgO	23.53	23.15	23.56	Mg	14.23	14.56
N_2O_3	44.70	45.35	43.00	NO_2	54.06	54.82
$3H_2O$	31.77			$3H_2O$	31.71	30.62 (Diff.)
$Mg(NO_2)_2,3H_2O$	100.00			$Mg(NO_2)_2,3H_2O$	100.00	100.00 (Diff.)

Nach Matuschek mit 2 Mol. H_2O.

D. *Magnesiumnitrat.* a) *Basisches.* α) $4MgO,N_2O_5$. — Man erhitzt $Mg(NO_3)_2,3H_2O$ zum Schmelzen, darauf bis zur beginnenden Entw. roter Dämpfe und behandelt das entstehende Prod. mit W. Es hinterbleiben weiße, perlmutterglänzende Blättchen, unl. in H_2O. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, (1879) 320). Enthielt 40.84% MgO; 59.16% N_2O_5.

β) $3MgO,N_2O_5$. 1. *Wasserfrei.* — Erhitzt man $Mg(NO_3)_2,6H_2O$ unter Umrühren, bis die anfangs geschmolzene M. fest und wasserfrei geworden ist, so hinterläßt der Rückstand beim Behandeln mit W. 5% einer weißen, pulverigen, basischen Verb., welche unl. in W. und A., aber l. in Säuren ist. Zersetzt sich beim Glühen unter Entw. von O und NO_2. Chodnew (*Ann.* **71**, 241; *J. B.* **1849**, 262).

		Chodnew.
3MgO	52.63	53.48
N_2O_5	47.37	46.52
$3MgO.N_2O_5$	100.00	100.00

2. *Mit 5 Mol.* H_2O. — Man löst 200 g $Mg(NO_3)_2,6H_2O$ in 150 ccm H_2O und fügt bei 100° allmählich 10 g MgO, erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von saurem Magnesiumkarbonat auf 350 bis 400° (nicht höher!) hinzu. Läßt man die Temp. allmählich auf 150° ansteigen, so tritt Lsg. ein. Ungelöst gebliebenes Magnesiumkarbonat wird abfiltriert und das Filtrat im geschlossenen Gefäß aufbewahrt, wobei es innerhalb einiger Tage einen flockigen Nd. abzusetzen beginnt, welcher schließlich fast das ganze Vol. der Fl. einnimmt. Derselbe wird unter möglichstem Ausschluß des CO_2 der Luft abgesaugt und abgepreßt. — Weiße M., aus dünnen, mikroskopischen,

doppelbrechenden Nadeln bestehend. Kaltes W., sogar absol. A., zersetzen schnell und vollständig unter Hinterlassung von $Mg(OH)_2$. DIDIER (*Compt. rend.* **122**, (1896) 935).

		DIDIER.	
MgO	37.73	37.33	38.09
N_2O_5	33.95	33.82	
H_2O	28.32	28.85	
$3MgO,N_2O_5,5H_2O$	100.00	100.00	

b) *Normales.* $Mg(NO_3)_2$. α) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — 1. Durch Erhitzen von δ) auf 100°. GRAHAM (*Schw.* 55, (1829) 195); vgl. δ). — 2. Man erhitzt $Mg(NO_3)_2$ bis rötliche Dämpfe zu entweichen beginnen und löst den Rückstand in so wenig Salpetersäuremonohydrat, daß die Lsg. in der Hitze gesättigt ist. Kristallisiert beim Abkühlen in schönen, durchsichtigen Kristallen. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 18, 320; *Compt. rend.* **89**, 576, 641; *J. B.* **1879**, 222). FUNK (*Ber.* **32**, (1899) 96; *Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 393).

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — 1. Durch Stehenlassen von δ) über konz. H_2SO_4. CHODNEW. — 2. Man erhitzt das Trihydrat zum Schmelzen und dann noch weiter, jedoch nicht bis zur Entw. roter Dämpfe. Der sehr zerfließliche Rückstand wird in monohydratischer HNO_3 gelöst, welche bei 2° 5 %, bei 80° 11 % davon aufnimmt. Die heiß gesättigte Lsg. gibt beim Erkalten schöne, durchsichtige, kurze Prismen. Sll. in Wasser. DITTE. Enthielt 19.45 % H_2O; 80.55 % $Mg(NO_3)_2$. FUNK konnte dieses Hydrat nicht erhalten.

γ) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — 1. Man erhitzt eine Lsg. von $Mg(NO_3)_2,6H_2O$ vorsichtig, bis sich nur noch wenige Gasblasen entwickeln. Die zurückbleibende durchsichtige, farblose Fl. bleibt bei gewöhnlicher Temp. übersättigt, kristallisiert aber beim Schütteln unter erheblicher Wärmeentwicklung. Sie ergibt hierbei eine weiße, harte, strahlig kristallisierte Masse. DITTE. Enthielt 73.87 % $Mg(NO_3)_2$; 26.13 % H_2O. — 2. Man versetzt eine gesättigte wss. Lsg. von $Mg(NO_3)_2,6H_2O$ mit dem gleichen Vol. rauchender HNO_3. — 3. Man erhitzt das Hexahydrat bei 65° bis die Dampftension von 80 mm plötzlich auf 25 mm gesunken ist. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] 7, (1896) 419).

		LESCOEUR.	
		Nach 2)	Nach 3)
MgO	19.8	18	19.04
N_2O_5	53.5	51.25	52.35
$3H_2O$	26.7		
$Mg(NO_3)_2,3H_2O$	100.0		

Das nach 2) dargestellte Prod. enthielt noch 2.0 % freie Säure.

δ) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Kristallisiert aus der genügend eingeengten wss. Lsg. beim Erkalten in rhombischen Säulen und Nadeln von scharf bitterem Geschmack. GRAHAM (*Schw.* 55, (1829) 195). Regelmäßige, große Kristalle des triklinen Systems. CHODNEW. Nach MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **9**, 29; *J. B.* **1856**, 336) monoklin prismatisch; a : b : c = 0.5191 : 1 : 0.9698; β = 92°56'. Prismatische Kristalle nach m {110}, mit c {001}, q {011}, k {012}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *54°48'; (001) : (011) = *44°5'; (001) : (012) = 25°30'; (001) : (110) = *87°24'; (110) : (011) = 69°21'; (110) : (012) = 76°2'; (110) : (01$\bar{1}$) = 73°17'; (110) : (01$\bar{2}$) = 80°49. Sehr vollkommen spaltbar nach m. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 120). — Verliert über konz. H_2SO_4 28.25 % H_2O, ber. für 4 Mol. 28.12 %; der Rückstand bildet ein weißes, schmelzbares, hygroskopisches Pulver (vgl. β). CHODNEW. Das Hexahydrat schmilzt in der Hitze — bei 100°, CHODNEW, bei 90°, TILDEN (*J. Chem. Soc.* **45**, 266; *J. B.* **1884**, 178) — und verliert dabei 34.14 % H_2O; ber. für 5 Mol. 35.15 %. Der geschmolzene, durchsichtige, — nach dem Erkalten glasartige, CHODNEW — Rückstand läßt sich selbst bei 400° nicht völlig entwässern; bei schwacher Rotglut verliert er den Rest des W., gleichzeitig jedoch einen Teil des

N_2O_5, welches in Form von NO_2 und O entweicht. GRAHAM. Wird das Hexahydrat nacheinander

	6	11.5	23	28	6	5 Stunden auf
	110 bis 115°	115 bis 120°	120 bis 125°	140 bis 150°	150 bis 155°	210° erhitzt, so
verliert es	20.87	28.97	31.05	34.72	35.10	35.32 % H_2O,

entsprechend 3, 4 und 5 Mol. H_2O (ber. 21.09, 28.12 und 35.16 %); das sechste Mol. H_2O entweicht bei 250 bis 255°, gleichzeitig mit etwas N_2O_5, so daß der Verlust 43.45 %, ber. für 6 Mol. 42.19 %, beträgt. CHODNEW. — Im CO_2-freien Luftstrom geben die Kristalle bereits bei 150° HNO_3 ab. GERNEZ (*Compt. rend.* **64**, 606; *J. B.* **1867**, 86). Sie sind an mäßig trockener Luft beständig. MARIGNAC. — Beim Ueberleiten von gasförmigem HCl tritt heftige Rk. unter Entw. roter Dämpfe ein. J. W. THOMAS (*J. Chem. Soc.* **33**, 367; *Chem. N.* **37**, 246; *J. B.* **1878**, 215).

Bildungswärme: $(Mg,O_2,N_2O_4,6H_2O)$ 214.53 Kal. THOMSEN (*Ber.* **12**, 2062; *J. B.* **1879**, 113), $(Mg(OH)_2,2HNO_3$ verd.) = 27.6 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes* **1877**, 395; *Ref. Wied. Ann.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 133). Lösungswärme: $Mg(NO_3)_2,6H_2O$ in 400 Mol. H_2O: —4.22 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, 165; *Ber.* **11**, 1021; *J. B.* **1878**, 84); —4.547 Kal. Lösungswärme in Alkohol: +0.936 Kal. PICKERING (*J. Chem. Soc.* **53**, 865; *J. B.* **1888**, 322).

	Berechnet von LESCOEUR.	CHODNEW.	GRAHAM.	MARIGNAC.	LESCOEUR.
MgO	15.6	15.97	15.86	15.66	15.9
N_2O_5	42.2	41.49			41.3
$6H_2O$	42.2	42.54			
$Mg(NO_3)_2,6H_2O$	100.00	100.00			

ε) *Mit* 9 *Mol.* H_2O. — Durch Abkühlen der Lsg. des Hexahydrats auf —20°. Geht bereits bei —17° wieder in das Hexahydrat über. FUNK (*Ber.* **32**, (1899) 97; *Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 393).

ζ) *Mit* 3 *Mol.* $C_2H_5.OH$. — Die h. gesättigte Lsg. von entwässertem $Mg(NO_3)_2$ in A. gibt beim Erkalten eine Kristallmasse von D. 1.00 bis 1.10, welche auf 1 Mol. $Mg(NO_3)_2$ 4.5 Mol. A. enthält. Dieselbe schmilzt bei schnellem Erhitzen und entwickelt dabei zuerst A., darauf nitrose Dämpfe. GRAHAM (*Phil. Mag. Ann.* **4**, (1828) 265, 331; *Schw.* **55**, (1829) 180). — Löst man entwässertes $Mg(NO_3)_2$ in A., D.[20] 0.759, zum Kochen und filtriert heiß, so kristallisiert beim Abkühlen im wohlverschlossenen Gefäß (an der Luft erhält man infolge von Anziehung von W. nur $Mg(NO_3)_2,6H_2O$) eine weiße, margarinähnliche M., welche nach dem Auspressen die Zus. ζ) besitzt. CHODNEW (*Bull. Acad. Pétersb.* **8**, (1841) 137).

η) *Lösung.* — Löslich in fl. NH_3; diese Lsg. verhält sich gegen die Lsg. von NH_4-Salzen in fl. NH_3 folgendermaßen: NH_4Cl gibt sofort einen Nd., NH_4Br erst nach einiger Zeit, NH_4J überhaupt nicht: $(NH_4)_2S$ gibt $(NH_4)_2S,2MgS,xNH_3$ (vgl. S. 414); $(NH_4)_2CrO_4$ gibt einen flockigen Nd., Ammoniumborat fällt gleichfalls. FRANKLIN u. KRAUS (*Am. Chem. J.* **21**, (1899) 1).

Sämtliche Hydrate sind hygroskopisch und ll. in W. und absol. Alkohol. GRAHAM, CHODNEW. Vgl. auch EINBRODT (*Ann.* **65**, 115; *J. B.* **1847 u. 1848**, 396). — Löslichkeit von $Mg(NO_3)_2$ in W. nach FUNK:

Temp.:	—23°	—20.5°	—18°	—4.5°	0°	18°	40°
% der Lsg. an $Mg(NO_3)_2$:	35.44	36.19	38.03	39.50	39.96	42.33	45.87
Mol. W. auf 1 Mol. $Mg(NO_3)_2$:	15.02	14.50	13.43	12.63	12.38	11.23	9.73 (Schmp.)

Temp.:	80°	90°	89°	77.5°	67°
% der Lsg. an $Mg(NO_3)_2$:	53.69	57.81	63.14	65.67	67.55
Mol. W. auf 1 Mol. $Mg(NO_3)_2$:	7.11	6.00	4.81	4.31	3.95

Die aus diesen Werten konstruierte Kurve zeigt einen rückläufigen Ast, d. h. das Salz vermag Lsgg. zu bilden, welche wasserärmer sind als das am Boden liegende Hexahydrat und welche als Lsgg. von Hexahydrat in wasserfreiem Salz zu betrachten sind. Der Umwandlungspunkt von Hexa-

in Nonohydrat liegt bei —18°. — Der kryohydratische Punkt liegt bei —29°. Hier stößt die Gefrierpunktskurve mit der Kurve des Nonohydrats zusammen. FUNK. — Bei 18° enthält die gesättigte Lsg. 43.1 % $Mg(NO_3)_2$, d. h. auf 100 g W. 75.7 g $Mg(NO_3)_2$ oder 10.8 Mol. H_2O auf 1 Mol. des Salzes; sie besitzt D. 1.384. MYLIUS u. FUNK (*Ber.* **30**, (1897) 1718). $D.^{20\cdot1}$ der wss. Lsg. nach BARNES u. SCOTT (*J. Phys. Chem.* **2**, 536; *J. B.* **1898**, 58):

D.:	1.3110	1.2057	1.1028	1.0480	1.0276
bei Gehalt von Gew.-%:	35.62	25.03	13.43	6.650	4.001 $Mg(NO_3)_2$.

$D.^{14}$ der wss. Lsg. nach OUDEMANS (*Z. anal. Chem.* **7**, 419; *J. B.* **1868**, 29):

% $Mg(NO_3)_2,6H_2O$	$D.^{14}$	% $Mg(NO_3)_2,6H_2O$	$D.^{14}$	% $Mg(NO_3)_2,6H_2O$	$D.^{14}$
1	1.0034	20	1.0869	40	1.1909
5	1.0202	25	1.1103	45	1.2176
10	1.0418	30	1.1347	49	1.2397
15	1.0639	35	1.1649		

Nahezu übereinstimmend hiermit ist eine Tabelle von SCHIFF (*Ann.* **108**, (1858) 326; **110**, (1859) 70). Das Vol. der Lsg. in 100 Mol. H_2O zwischen Tempp. von 0 bis 60° wird ausgedrückt durch die Gleichung: $v_t = 1 + 0.0001552t + 0.000003483t^2$. TSCHERNAJ (*J. Chem. Soc.* **58**, 318; *J. B.* **1890**, 206).

Die Lsg. von 1 Mol. $Mg(NO_3)_2$ in:	15	25	50	100	210 Mol. H_2O
zeigt bei 21 bis 52° die spez. Wärme:	0.6777	0.7568	0.8517	0.9145	0.9537
und die Mol.-Wärme:	283.7	453	893	1782	3575

MARIGNAC (*N. Arch. phys. nat.* **55**, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, 410: *J. B.* **1876**, 69).

Die Gefrierpunktserniedrigung in konzentrierteren Lsgg. zeigt kein Minimum. JONES u. GETMAN (*Z. physik. Chem.* **49**, 385; *C.-B.* **1904**, II, 1088). Alte Angaben über die Gefrierpunktserniedrigung: RÜDORFF (*Pogg.* **145**, (1872) 607). — Ueber die innere Reibung der Lsg.: WAGNER (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 31). — Aequivalent-Leitvermögen bei 25° nach KOHLRAUSCH u. HOLBORN (*Leitfähigkeit der Elektrolyte, Leipzig* 1898):

v:	32	64	128	256	512	1024
Aeq. Leitfähigkeit:	104.6	111.0	115.7	119.0	122.9	125.6

Molekularrefraktion und Dispersion sehr verd. Lsgg.: DIJKEN (*Z. physik. Chem.* **24**, 81; *J. B.* **1897**, 221). Ueber das Absorptionsspektrum der wss. Lsg.: HARTLEY (*J. Chem. Soc.* **81**, 556; *C.-B.* **1902**, I, 1037).

Magnesium und Schwefel.

Uebersicht: A. Magnesiumsulfid, MgS, S. 398. — B. Magnesiumpolysulfid, S. 400. — C. Magnesiumhydrosulfid, $Mg(SH)_2$, S. 400. — D. Magnesiumoxysulfid, MgO,MgS, S. 401. — E. Magnesiumhydrosulfit, MgS_2O_4, S. 401. — F. Magnesiumsulfit, basisches und normales, S. 401. — G. Magnesiumsulfat (Spezialübersicht im Text), S. 402. — H. Magnesiumpyrosulfat, MgS_2O_7, S. 413. — J. Magnesiumpersulfat, S. 413. — K. Magnesiumthiosulfat, $MgS_2O_3,6H_2O$, S. 413. — L. Magnesiumdithionat, $MgS_2O_6,6H_2O$, S. 414. — M. Magnesiumamidosulfat, S. 414. — N. $(NH_4)_2S,MgS,xNH_3$, S. 414. — O. Ammoniummagnesiumsulfit, $(NH_4)_2SO_3,3MgSO_3,18H_2O$, S. 414. — P. Ammoniummagnesiumsulfat, $(NH_4)_2SO_4,MgSO_4,6H_2O$, S. 415. — Q. Ammoniummagnesiumthiosulfat, $(NH_4)_2S_2O_3,MgS_2O_3,6H_2O$, S. 415.

A. *Magnesiumsulfid.* MgS. a) *Wasserfrei.* — Vgl. Chem. Verhalten des Mg gegen S, H_2S, SO_2 usw. S. 372. — Durch Schmelzen von Mg mit S erhält man kein MgS; setzt man jedoch noch Kohle hinzu oder glüht man Mg mit S im Strome von H oder H_2S, so lassen sich dem Reaktionsprodukt durch W. geringe Mengen von MgS entziehen. REICHEL (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, 55; *J. B.* **1875**, 200). Bei Einw. von H_2S auf MgO in der Hitze entstehen nur sehr geringe Mengen von MgS, SCHUMANN (*Ann.* **187**, 286; *J. B.* **1877**, 205). — Leitet man über glühendes Mg den Dampf von CS_2, so erhält man MgS; leitet man diesen Dampf mit Hilfe von CO_2 über das Mg, so bildet sich MgO,MgS, verwendet man H statt CO_2, so erhält man ein graues, lockeres Pulver von hepatischem Geruch, welches mit Säuren unter Abscheidung von C lebhaft H_2S entwickelt. REICHEL. — MgS läßt sich n i c h t erhalten durch Glühen von $MgSO_4$ mit Kohle oder in H, H_2S, $(NH_4)_2S$ oder CO. Nach BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **22**, (1823) 236) hinterlassen 100 T.

$MgSO_4,6H_2O$ bei Weißglut im Kohletiegel behandelt 39.5 T. eines weißen, zerreiblichen Rückstandes, welcher 78.0% MgO, 7.2% Mg und 12.0% S enthält. Sd. W. zieht daraus MgS aus. Auch nach BERTHIER gibt mit Kohle gemengtes $MgSO_4$ beim Glühen fast nur MgO; andere Autoren halten den Gehalt eines solchen Glühproduktes an Sulfid für ein sicheres Zeichen dafür, daß das Mg unrein war.

α) Darstellung. — 1. Man leitet Schwefeldampf mit Hilfe von H über glühendes Mg, wobei die Vereinigung unter Erglühen vor sich geht, ein Teil des Mg jedoch unangegriffen bleibt. 100 T. Mg nahmen 47.85 anstatt 133.3 T. Schwefel auf. REICHEL; PARKINSON (*J. Chem. Soc.* (2) **5**, 127; *J. B.* **1867**, 194). — MOURLOT (*Compt. rend.* **127**, (1899) 180; *Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 527) erhitzt eine Mischung von Magnesiumfeile und S in H auf einem kräftigen Koksofen. — 2. Man leitet H_2S bei 1200° über MgO oder $MgSO_4$; die Umwandlung geschieht langsam; man läßt in H erkalten. MOURLOT. — 3. Leitet man CS_2 über lebhaft rotglühendes MgO, so entsteht MgS, welches jedoch bei zu kurzer Einw. des CS_2 mit MgO, bei zu langer mit Polysulfid gemischt ist. — Gef. 48.3 und 37.3% Mg; ber. für MgS 42.86%. — FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, 324; *J. B.* **1853**, 328). Hierbei entweicht COS nach: $MgO + CS_2 = MgS + COS$; leitet man den CS_2 mit Hilfe von CO_2 über MgO, so erhält man die Verb. MgO,MgS. REICHEL. — 4. Bildet sich bei Einw. von H_2S auf Mg_3N_2. BRIEGLEB u. GEUTHER. — 5. Kristallisiertes MgS erhält man aus amorphem durch sechs Minuten langes Erhitzen im Kohletiegel mittels eines elektrischen Stromes von 50 Volt und 1000 Amp. Ferner durch Umsetzen einer Mischung von $MgCl_2$ mit einem kleinen Ueberschuß von SnS im gleichen elektrischen Strom. Reduktion von $MgSO_4$ mit C im elektrischen Strom führt nur zu unvollkommener Umsetzung. MOURLOT.

Bildungswärme: Mg + S (fest) = MgS + 79.60 Kal. Umwandlungswärme: MgS + verd. HCl bei 13°: 21.80 Kal. SABATIER (*Compt. rend.* **90**, 819; *J. B.* **1880**, 109; *Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, 5; *J. B.* **1881**, 1125).

β) Physikalische Eigenschaften. — Nach 1) dargestellt amorphe, halbgeschmolzene Schlacke; einmal wurde geschmolzenes, rotbraunes MgS mit mkr. Kristallflächen erhalten. REICHEL, PARKINSON. — Nach 3) lockere, hellrote, heller oder dunkler gefärbte M., welche in der Glühhitze nicht zusammensintert. REICHEL. — Nach 5) dargestellt enthält es in den Hohlräumen der erstarrten Schmelze ausgebildete Würfel des regulären Systems. MOURLOT. — D^{15}. des amorphen 2.2; D^{15}. des kristallisierten 2.79 bis 2.85. MOURLOT.

γ) Chemisches Verhalten. 1. *Des amorphen.* — Das nach 1) dargestellte entwickelt an feuchter Luft H_2S, ebenso bei Berührung mit k. W., wobei $Mg(SH)_2$ gebildet wird. REICHEL; PARKINSON. Das nach 3) gewonnene wird von H, Leuchtgas oder CO in der Glühhitze nicht verändert, nur entzieht das CO überschüssigen S, falls solcher in Form von Polysulfid beigemengt war. Fe und Cu geben beim Zusammenschmelzen Sulfide, doch gelang die Isolierung des hierbei entstehenden Mg nicht. REICHEL. Vgl. auch PETITJEAN (*Dingl.* **148**, 371; *J. B.* **1858**, 127). — H_2O löst MgS nur sehr spärlich; die Lsg. entwickelt beim Stehen, schneller beim Erwärmen, H_2S und scheidet $Mg(OH)_2$ ab. FRÉMY. Bei Ggw. von Magnesiumpolysulfid ist die Lsg. dunkler gelb und scheidet mit H_2S Schwefel ab. REICHEL. In überhitztem Wasserdampf verwandelt sich MgS unter Entw. von H_2S, S und SO_2 in MgO. SCHUMANN (*Ann.* **187**, (1877) 306). — Beim Ueberleiten von Schwefeldampf mit Hilfe von H oder H_2S über MgS entsteht kein Polysulfid; auch mit CS_2 vereinigt sich MgS nicht. REICHEL.

2. *Des kristallisierten.* — H ist auch bei hoher Temp. ohne Einw. — Cl reagiert bei 300° unter Erglühen und B. von Schwefelchlorid und $MgCl_2$; Br und J reagieren bei dunkler Rotglut analog, jedoch ohne Erglühen. — O reagiert bei gelinder Wärme sehr lebhaft unter B. von SO_2; Oxyda-

tionsmittel, wie $KClO_3$ oder PbO_2 reagieren ebenso unter Erglühen; P_2O_5 oxydiert gleichfalls, wobei Phosphorsulfide entstehen. — P reduziert bei 1000° noch nicht; B oder Si sind bei Rotglut ohne Einw. Auch C reduziert im elektrischen Ofen bei 15 Minuten langem Erhitzen mit 50 Volt und 1000 Amp. nicht, bildet auch kein Carbid; Verflüchtigung findet hierbei gleichfalls nicht statt. Fe reduziert bei dunkler Rotglut nicht; Na reduziert zwar, aber ohne daß Erglühen eintritt. — H_2O greift das kristallisierte MgS, im Gegensatz zum amorphen, bei gewöhlicher Temp. nicht an; beim Erhitzen bildet sich aber MgO und H_2S. — Konz. HNO_3 scheidet schon in der Kälte S ab; H_2SO_4, auch verd., reagiert schon bei gewöhnlicher Temp. unter B. von H_2S. — HFl und HCl-Gas zersetzen bereits in der Kälte, in der Hitze unter Erglühen. HBr und HJ wirken erst in der Hitze und ohne Erglühen. Metalloidchloride reagieren bei gelindem Erwärmen, PCl_3 und $AsCl_3$ besonders lebhaft, unter B. der entsprechenden Oxyde. CrO_2Cl_2 verhält sich ähnlich. Mourlot.

			Mourlot.
Mg	24	42.85	43.05
S	32	57.15	56.85
MgS	56	100.00	99.90

Reichel fand, nach Abzug von 10.42 % beigemengtem MgO, 36.89 % Mg und 63.11 % S. Aehnliche Werte vgl. oben, Frémy. Eine Verb. Mg_4S_5 würde 37.11 % Mg und 62.89 % beanspruchen.

b) *Wasserhaltig.* — Verdunstet man die Lsg. von $Mg(SH)_2$ im Vakuum oder vermischt man sie mit einer konz. Lsg. von KSH, oder vermischt man schließlich eine konz. wss. Lsg. von $MgCl_2$ mit einer konz. Lsg. von KSH, so entwickelt sich in allen Fällen H_2S und man erhält einen weißgrauen, schleimigen Nd., welcher sich in Säuren unter Entwicklung von H_2S löst. Berzelius, (*Pogg.* **6**, (1826) 442).

C. *Magnesiumpolysulfide.* — Erwärmt man MgS mit H_2O und S nicht bis zum Sd., so lösen sich wechselnde Mengen von S und man erhält eine dunkelgelbe Flüssigkeit. Diese zersetzt sich an der Luft unter Entw. von H_2S, Abscheidung von S und $Mg(OH)_2$ und B. einer Spur von MgS_2O_3. Wird auch durch sd. W. zersetzt, jedoch langsamer als MgS. In der Lsg. lösen sich die Sulfide von Sb und As, nicht aber HgS. Reichel.

			Reichel. a)
Mg	24	20.00	21.18
3S	96	80.00	78.82
MgS_3	120	100.00	100.00

			Reichel. b) Mittel.	Reichel. c)
Mg	24	15.79	16.86	15.82
4S	128	84.21	83.14	84.18
MgS_4	152	100.00	100.00	100.00

Reichel bestimmte das Verhältnis zwischen Mg und S in den bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Lsgg. Für die Lsg. c) nimmt er die Formel MgS_5 an (ber. 13.04 % Mg, 86.96 % S) doch stimmen die gefundenen Zahlen viel besser auf MgS_4. Kraut.

C. *Magnesiumhydrosulfid.* $Mg(SH)_2$. — 1. Bildet sich bei der Zers. von MgS durch k. Wasser. Reichel (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, 55; *J. B.* 1875, 200). $2MgS + 2H_2O = Mg(SH)_2 + Mg(OH)_2$. Die hierbei erfolgende Abscheidung von $Mg(OH)_2$ erwähnt Reichel erst bei der weiteren Zers. durch sd. Wasser. Kraut. — 2. In W. fein verteiltes $Mg(OH)_2$ (bzw. frisch calciniertes MgO, Divers u. Shimidzu (*J. Chem. Soc.* **45**, 699; *J. B.* **1884**, 338)) löst sich beim Durchleiten von H_2S langsam, aber reichlich unter B. von $Mg(SH)_2$. Berzelius (*Pogg.* **6**, (1826) 442); Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, 172; *J. B.* **1866**, 174). Auch $MgCO_3$ löst sich hierbei zu einer alkal. Fl., welche außer $Mg(SH)_2$ noch saures Magnesiumkarbonat enthält. Béchamp (*Ann. chim. Phys.* [4] **16**, 245; *J. B.* **1868**, 158); Naudin u. Montholon (*Compt. rend.* **83**, (1876) 58). — 3. Die gleiche Lsg., jedoch noch mit einem Gehalt an Alkalisalz, erhält man durch Vermischen einer Magnesiumverbindung mit einem Alkalihydrosulfid in verd. Lsg. Berzelius. Vgl. A, b). Oder durch Vermischen einer

Mg-Verb. mit $Ba(SH)_2$. J. THOMSEN (*Pogg.* **140**, (1870) 526). BÉCHAMP. GERHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **23**, 384; *J. B.* **1885**, 387) bereitet die Lsg. durch Vermischen von $MgSO_4$ mit Na_2S oder CaS. — Bildungswärme (Mg,S_2,H_2,aq): 114.80 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, 1; *J. B.* **1878**, 99).

Die Lsg. 1) zerfällt beim Verdunsten im Vakuum oder in einer Atmosphäre von H (auch beim Durchleiten von Wasserstoff, BÉCHAMP) sowie beim Vermischen mit konz. KSH in H_2S und wasserhaltiges MgS, welches ausfällt (A, b); beim Kochen entweicht sämtlicher S als H_2S und es fällt $Mg(OH)_2$ aus. BERZELIUS. Letzteres bestätigen PELOUZE u. A. Beim Verdunsten bildet sich etwas MgS_2O_3. REICHEL. Die Lsg. entwickelt bei 60° einen stetigen Strom von (As-freiem!) H_2S, während sich $Mg(OH)_2$ ausscheidet. Sie oxydiert sich beim Stehen an der Luft zu Thiosulfat und Polysulfid. — D.[12] einer Lsg. von 16.31 % $Mg(SH)_2$: 1.118. DIVERS u. SHIMIDZU. — Löst Metallsulfide zu Sulfosalzen, besonders Sb_2S_5 und HgS. REICHEL. — Für eine angebliche Verb. $Mg(SH)_2,7H_2O$ gibt TILDEN (*J. Chem. Soc.* **45**, 266; *J. B.* **1884**, 178) den Schmp. 70° an.

D. *Magnesiumoxysulfid.* MgO,MgS. — Leitet man CS_2 mit Hilfe von CO_2 über glühendes MgO, welches sich in einem Porzellan- oder Kohleschiffchen befindet, so entwickelt sich COS oder CO und S und es bildet sich ohne Abscheidung von C eine amorphe, nicht schmelzende, schwach rötliche M., welche bei verschiedener Darst. gleiche Zus. besaß. REICHEL.

			REICHEL.	
MgO	40	41.67	41.81	41.89
MgS	56	58.33	58.19	58.11
MgO,MgS	96	100.00	100.00	100.00

E. *Magnesiumhydrosulfit.* MgS_2O_4. — 1. Nach BAD. ANILIN- u. SODA-FABR. (*D. R.-P.* 125303 (1900)) wie CaS_2O_4, vgl. S. 225. — 2. Man reduziert elektrolytisch derart konz. Lsgg. von $Mg(HSO_3)_2$, daß sich das Hydrosulfit in fester Form abscheidet. FRANK (*D. R.-P.* 125207 (1899); *C.-B.* **1901**, II, 1099). Das Verfahren ist nach ELBS u. BECKER (*Z. Elektrochem.* **10**, 361; *C.-B.* **1904**, II, 11) sehr mangelhaft. — 3. Durch Zuleiten von SO_2 zu Mg, welches sich in absol. A. befindet. Der B. geht diejenige von Magnesiumalkoholat vorher. Leitet man zuviel SO_2 ein, so geht die Substanz wieder in Lsg., vielleicht unter B. eines sauren Hydrosulfits. Diese Lsg., die gelb gefärbt ist, gibt beim Verdunsten in der Kälte im Vakuum eine in absol. A. unl. Alkoholverbindung des MgS_2O_4. BILLY (*Compt. rend.* **140**, 936; *C.-B.* **1905**, I, 1360).

F. *Magnesiumsulfit.* a) *Basisches.* $2Mg(OH)_2,11MgSO_3,22H_2O$. — Man mischt 100 ccm der norm. Lsgg. von $MgSO_4$ und Na_2SO_3 und trägt diese Mischung allmählich in 500 ccm sd. W. ein. Es tritt alsbald Trübung ein. Nach viertelstündigem Sieden wird der weiße Nd. abfiltriert, ausgewaschen und zuerst im Exsikkator, dann bei 100° getrocknet. SEUBERT u. ELTEN.

			SEUBERT u. ELTEN.		
13Mg	315.9	19.06		19.10	
$11SO_3$	878.46	53.00	52.77	52.95	52.64
4(OH)	67.84	4.10			
$22H_2O$	395.12	23.84			
$2Mg(OH)_2,11MgSO_3,22H_2O$	1657.32	100.00			

b) *Normales.* $MgSO_3$. α) *Wasserfrei.* — Durch Entwässern von γ) bei 170° in einem Strome von trockenem H, nicht von SO_2. HARTOG (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1793). Wasserverlust 50.63, 50.78 %; ber. 50.94 %. — Bildungswärme vgl. bei γ).

β) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Beim Kristallisierenlassen der wss. Lsg. in der Hitze. RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1888) 235). MUSPRATT (*Ann.* **50**, (1844) 275) gibt an, die Verb. auch durch Kristallisierenlassen über H_2SO_4 erhalten zu haben. Man leitet SO_2 in eine Suspension von MgO in H_2O, verdunstet die Lsg. bei

Ggw. von etwas Bimsstein im Oelbade, filtriert die ausgeschiedenen Kristalle schnell, wäscht mit k., stickstoffhaltigem W. nach und trocknet im Vakuum. HARTOG. — Durchsichtige, schiefe, rhombische Prismen. MUSPRATT. — Bildungswärme vgl. bei γ).

	Berechnet von RÖHRIG.	MUSPRATT.	HARTOG.		RÖHRIG.
MgO	25.31	25.34			25.21
SO_2	40.50	38.52	40.09	40.37	40.25
$3H_2O$	34.19				34.54
$MgSO_3,3H_2O$	100.00				100.00

γ) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Zur Darst. der ganz reinen Verb. verfährt man wie zu derjenigen von β) nach HARTOG, verdampft die Lsg. jedoch unterhalb 100° im Vakuum. HARTOG. Scheidet sich beim Einleiten von SO_2 in eine wss. Suspension von Magnesia alba als weißes Kristallmehl ab und wird auch aus der Mutterlauge beim Verdampfen erhalten. Ueber die Darst. vgl. ARCHBOLD (*Pharm. J.* [3] 2, 844; *J. B.* **1872**, 240); DAVIS (*Pharm. J.* [3] 2, (1872) 965); HAGER (*Pharm. C.-H.* **16**, 1; *C.-B.* **1875**, 135). — Kristallisiert nach dem Zusammengießen von 1/10 n.-Lsgg. von $MgSO_4$ und Na_2SO_3 nach viertelstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. SEUBERT u. ELTEN (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 54). — Bildungswärme: Mg + S + O_3 = $MgSO_3$ + 222.92 Kal.; $MgSO_3$ + $3H_2O$ (fest) = $MgSO_3,3H_2O$ (fest) + 11.40 Kal.; $MgSO_3$ + $6H_2O$ (fest) = $MgSO_3,6H_2O$ (fest) + 13.88 Kal. HARTOG (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1793). — Aus der Lsg. in wss. SO_2 kristallisiert es beim Verdampfen in tetraederähnlichen Formen. FOURCROY u. VAUQUELIN, ARCHBOLD. Ditrigonal pyramidal. x = 96°12′; (a : c = 1 : 1.0296). Beobachtete Formen s{110}, c{111} am einen, r{100} am anderen Ende. (00$\bar{1}$) : (0$\bar{1}$0) = *83°2′; (00$\bar{1}$) : (110) = 99°20′; (1$\bar{1}$0) : (111) = 30°44′. WERTHER (*J. prakt. Chem.* **35**, (1845) 52). GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 301). Schmeckt erdig, dann schweflig. Wird in der Hitze weich, verliert W. dann SO_2. An der Luft wird es undurchsichtig und verwandelt sich in $MgSO_4$. — Löslich in 20 T. k., leichter in h. Wasser. FOURCROY u. VAUQUELIN. Löslich in 80 T. k., in 120 T. sd. Wasser. HAGER. — Wird durch Umkristallisieren aus h. W. nicht in basisches Salz verwandelt; bei der Digestion von 2 g der Verb. mit 5 ccm h. W. tritt anfangs Lsg., bei weiterem Erhitzen Fällung eines Nd. ein, welcher Mg : SO_3 im Verhältnis 1.074 : 1 besitzt, also kaum basisch ist. SEUBERT u. ELTEN. — Erhitzt man die Lsg. in wss. SO_2 mehrere Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr, so findet Zerfall statt nach: $3Mg(HSO_3)_2 = 3MgSO_4 + H_2SO_4 + S_2 + 2H_2O$. BARBAGLI u. GUCCI (*Ber.* **13**, (1880) 2325; *C.-B.* **1881**, 114).

	Berechnet von RÖHRIG.	RÖHRIG.		HARTOG.	
MgO	18.87	18.81	18.80		
SO_2	30.19	30.02	30.04	30.05	30.28
$6H_2O$	50.94	51.17	51.16		
$MgSO_3,6H_2O$	100.00	100.00	100.00		

			SEUBERT u. ELTEN.	
Mg	24.3	11.47	11.41	
SO_3	79.86	37.68	37.78	37.60
$6H_2O$	107.76	50.85		
$MgSO_3,6H_2O$	211.92	100.00		

G. *Magnesiumsulfat.* *Uebersicht:* a) *Basisches.* $6Mg(OH)_2,MgSO_4,2H_2O$, S 402. — b) *Normales.* $MgSO_4$. α) Vorkommen, Darstellung, Verunreinigungen, S. 403. — β) Thermochemisches, S. 403. — γ) Wasserfreies, S. 403. — δ) Wasserhaltiges. Mit 1, 5/4, 2, 4, 5, 6, 7 und 12 Mol. H_2O, S. 404. — ε) Wässrige Lösung, S. 409. — ζ) Lösung in HCl, A., Aceton usw., S. 412. — c) *Saures.* α) $MgH_2(SO_4)_2$, S. 413. — β) $MgSO_4,3H_2SO_4$, S. 413.

a) *Basisches.* $6Mg(OH)_2,MgSO_4,3H_2O$. — 33 g $MgSO_4,7H_2O$ werden mit 5.5 bis 9 g NaOH und 100 ccm H_2O 31 bis 55 Stunden lang bei 195 bis 205° behandelt. Dabei scheidet sich 2/3 des Mg als $Mg(OH)_2$, der Rest in schönen, meist zu Garben vereinigten, stark doppeltbrechenden Kristallnadeln aus. Wl. in k. und h. Wasser, löslich in HCl. THUGUTT (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 149).

			Thugutt.	
MgO	53.64	52.74	53.53	53.40
SO_3	15.33	15.38	15.43	15.30
H_2O	31.03	31.40	31.02	31.04
$6Mg(OH)_2,MgSO_4,3H_2O$	100.00	99.52	99.98	99.74

Die drei Analysen von verschieden variierten Darst. herrührend.

b) *Normales.* $MgSO_4$. α) *Vorkommen, Darstellung. Verunreinigungen.* — Findet sich mit 1 Mol. H_2O als *Kieserit*, mit 7 Mol. H_2O als *Bittersalz, Epsomit* oder *Reichardtit*, besonders auf den Staßfurter Lagerstätten, aber auch sonst auf ähnlichen Salzlagern, als Auswitterung auf den sibirischen Steppen, als Ausblühungen an Mauern und Gesteinen, Stromeyer u. Hausmann (*Schw.* **69**, (1833) 256), an aus Phyllit bestehenden Felsen, Priwoznik (*Dingl.* **260**, 335; *J. B.* **1886**, 2063); schließlich in den sog. Bitterwässern und Bittersalzseen.

Allgemeines über die *Darstellung* vgl. S. 365f. Das Heptahydrat speziell gewinnt man aus Kieserit, indem man denselben an der Luft unter Aufnahme von W. verwittern läßt, ihn dann in W. unter Einleiten von Dampf löst, die Lauge durch Absitzenlassen klärt und zur Kristallisation erkalten läßt. Die Kristalle werden mit W. gewaschen und unterhalb 30° getrocknet. Michels (*Z. Ver. deutscher Ingen.* **12**, 320; *Wagners Jahresber.* **1868**, 306). Den hierzu nötigen Kieserit erhält man aus dem Rückstand, welcher bei der Darst. von KCl aus Staßfurter Abraumsalzen in W. ungelöst bleibt; dieser wird auf Sieben mit fließendem W. behandelt, wobei sich NaCl löst, während der Kieserit zu Mehl zerfällt und durch die Siebmaschen geht; ein Teil des NaCl und des Anhydrits bleibt auf dem Siebboden liegen; das W. setzt zuerst Anhydrit, später Kieserit ab, welche durch geeignetes Schlämmen getrennt werden. Das Kieseritmehl erhärtet in Formen zu cementartigen Massen, den sog. *Kieseritsteinen.* Michels. — Als Nebenprodukt erhält man $MgSO_4$ auch bei der Gewinnung von CO_2 aus Magnesit durch H_2SO_4. Anthon (*J. prakt. Chem.* **9**, (1836) 1). Gelegentlich erhält man $MgSO_4$ ferner beim Abdampfen von Bitterwässern und gewisser Salzsoolen. Durch Zers. von Dolomit mit H_2SO_4, wobei erhebliche Mengen der H_2SO_4 als $CaSO_4$ verloren gehen, Swindells (*Dingl.* **185**, 219; *Wagners Jahresber.* **1867**, 252); um diesen Verlust an H_2SO_4 zu verringern, kann man den Dolomit zuerst glühen und mit W. waschen, wobei die Hauptmenge des CaO entfernt wird. Findeisen (*Polyt. Notizbl.* **1860**, 81; *Wagners Jahresber.* **1860**, 255) verreibt geglühten und wieder mit CO_2 gesättigten Dolomit mit W. und Gips und laugt das sich hierbei bildende $MgSO_4$ mit W. aus. Ueber ein weiteres Verf. vgl. Freydier u. Dubreuil (*Ber.* **6**, (1873) 1270).

Als *Verunreinigungen* des käuflichen $MgSO_4$ finden sich hauptsächlich $MgCl_2$, $MnSO_4$, $FeSO_4$ und $Fe_2(SO_4)_3$. Zum Nachweis einer Verunreinigung an Na_2SO_4 schüttelt man die k. Lsg. mit $BaCO_3$ und prüft, ob sie stark alkal. wird. Kölreuter; oder man glüht das entwässerte Salz mit dem halben Gewicht Kohle, behandelt mit W. und prüft dieses auf Na_2S. Pagenstecher. Vgl. auch Biltz (*Arch. Pharm.* [3] **4**, (1874) 46).

β) *Thermochemisches.* — Bildungswärme: (Mg, O, SO_3, aq): 180.18 Kal. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, 233, 402; **12**, 85, 271; *J. B.* **1875**, 79). (Mg, O_2, SO_2): 232.31 Kal. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 97). (Mg,S,O_4): 309.0 Kal. Berthelot (*Annuaire du Bur. des Longitudes* **1877**, 395; *Ref. Wied. Ann.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 131); ($Mg(OH)_2$ gefällt, H_2SO_4 verd.): 31.2 Kal. Berthelot. — Lösungswärme bei 22.2° in 420 Mol. H_2O von $MgSO_4$: 20.765 Kal.; von $MgSO_4,H_2O$: 12.131 Kal.; von $MgSO_4,7H_2O$: — 3.915 Kal. Pickering (*J. Chem. Soc.* **47**, 100; *J. B.* **1885**, 162). Lösungswärme (stets in 400 Mol. H_2O): $MgSO_4$: 20.28 Kal.; $MgSO_4,H_2O$: 13.30 Kal.; $MgSO_4,7H_2O$: —3.80 Kal.; Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, 165; *Ref. Ber.* **11**, 1021; *J. B.* **1878**, 84). $MgSO_4,2H_2O$: 11.05 Kal.; $MgSO_4,3H_2O$: 7.45 Kal.; $MgSO_4,4H_2O$: 4.24 Kal.; $MgSO_4,5H_2O$: 2.01 Kal.; $MgSO_4,6H_2O$: — 0.10 Kal. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 1; *J. B.* **1878**, 87). Lösungswärme $MgSO_4,5H_2O$: 6.47 Kal.; $MgSO_4,4H_2O$: 9.99 Kal.; $MgSO_4,3H_2O$: 15.19 Kal. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, 1; *J. B.* **1878**, 89). $MgSO_4,7H_2O$: — 3.86 Kal. Pickering (*J. Chem. Soc.* **49**, 260; *J. B.* **1886**, 176). — Beim Vermischen von 85 T. $MgSO_4,7H_2O$ mit 100 T. W. von 19.1° sinkt die Temp. auf 3.1°. Rüdorff (*Ber.* **2**, 68; *J. B.* **1869**, 55). „Integrale" Lösungswärme: — 4.1 Kal. Deventer u. von de Stadt (*Z. physik. Chem.* **9**, 43; *J. B.* **1892**, 190).

γ) *Wasserfrei.* — Das entwässerte $MgSO_4$ bildet eine weiße, undurchsichtige Masse. D. 2.607, Karsten; 2.628 Filhol; 2.829 oder 2.48, wenn ohne Schmelzung entwässert. Schröder (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, 290; *J. B.* **1879**, 33). Spez. Vol. 44.8, Thorpe u. Watts (*J. Chem. Soc.* **37**, 102; *J. B.* **1880**, 18). Fluoresziert weder in Röntgen- noch in Becquerelstrahlen. Bary (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). — Schmilzt bei hoher

Temp.; besitzt bitteren Geschmack. Reagiert nach FRESENIUS neutral, nach PLEISCHL alkalisch. — Bleibt bei 450° völlig unverändert. BEILEY (*J. Chem. Soc.* 51, 676; *J. B.* 1887, 53). Wird bei mäßiger Glühhitze nicht zersetzt, verliert bei dreistündigem Erhitzen auf helle Rotglut ein Viertel seines Gehaltes an SO_3; bei noch längerem Glühen entwickelt der in W. unl. Rückstand mit Säuren H_2S. DAUBENY (*Edinb. phil. J.* 7, 111). Ueber dem Gebläse verlieren kleine Mengen leicht sämtliches SO_3. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 12, (1867) 419). FRESENIUS (*Quantitative Analyse*, 6. Aufl., 1, 158). Die Zers. erfolgt bei 1160°. LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [2] 47, 300; *J. B.* 1887, 205). Eine Mischung von $MgSO_4$ mit wasserfreiem $NaHSO_4$ gibt schon weit unter Rotglut SO_3 ab. WOLTERS; vgl. Bd. I, 1, 471 unten. — Beim Glühen in feuchtem H wird S und H_2S entwickelt, während MgO zurückbleibt. UNGER (*Ann.* 81, (1852) 330); Reduktion zu MgS findet in H nicht statt. SCHUMANN (*Ann.* 187, 286; *J. B.* 1877, 205). — Erhitzt sich beim Befeuchten mit W. stark. RICHTER. Zieht an der Luft langsam W. an. 100 T. geglühtes $MgSO_4$ absorbiertem im Juni innerhalb 10 Tagen 103.05 T. W. (ber. für $7H_2O$ 105 T.), worauf sie ihr Gew. nicht mehr veränderten. BLÜCHER. Beim Glühen mit Wasserdampf wird das SO_3 vollständig ausgetrieben. CLEMM (*Bull. soc. chim.* [2] 1, 297; *J. B.* 1864, 764). — Erhitzt man $MgSO_4$ mit Kohle auf Rotglut, so erhält man auf 1 Vol. CO_2, 2 Vol. SO_2, außerdem geringe Mengen von S und einen Rückstand von MgO, welcher kein MgS enthält. GAY-LUSSAC (*J. prakt. Chem.* 11, (1837) 68). Gegen BERTHIER, vgl. MgS. — CO ist in der Glühhitze ohne Einwirkung. STAMMER; es bildet MgO, COS und CO_2 nach: $MgSO_4 + 4CO = MgO + COS + 3CO_2$. REICHEL (*J. prakt. Chem.* [2] 12, (1875) 65). Bei Ggw. von Wasserdampf entstehen CO_2 und H_2S. JACQUEMIN (*Compt. rend.* 46, 1164; *J. B.* 1858, 86). — Trockener gasförmiger HCl wirkt erst bei beginnender Rotglut; die Umwandlung in $MgCl_2$ ist bei dreistündiger Einw. noch nicht beendet. HENSGEN (*Ber.* 10, (1877) 259). — Mit NaCl läßt es sich nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen und zwar um so leichter, je mehr NaCl angewandt wird. Die Schmelze ist dünnflüssig, klar, und erstarrt zu einem stark blättrigen Schmelz. KARSTEN (*Salinenkunde, Berlin* 2, (1847) 50, 280). Ein Gemenge von $MgSO_4$ und NaCl verliert beim Glühen im Wasserdampf HCl und hinterläßt Sulfat. CLEMM. — KJ entwickelt beim Schmelzen mit $MgSO_4$ an der Luft Jod. MERZ u. WEITH (*Ber.* 13, 718; *J. B.* 1880, 226). — Glüht man $MgSO_4$ mit Fe, so erhält man unter Entwicklung erheblicher Mengen von SO_2 ein eisengraues Gemenge von MgO, FeO, Fe_2O_3 und Spuren von FeS; bei der ähnlich verlaufenden Einw. des Zn findet Verpuffung statt. D'HEUREUSE (*Pogg.* 75, 225; *J. B.* 1847 u. 1848, 372).

	Berechnet von KRAUT.		BERZELIUS.	GAY-LUSSAC.	WENZEL.
MgO	40	33.33	33.29	33.05	35.5
SO_3	80	66.67	66.71	66.95	64.5
$MgSO_4$	120	100.00	100.00	100.00	100.0

δ) *Wasserhaltig.* 1. *Allgemeines.* — Ueber das Nichtvorhandensein von „Konstitutionswasser" in den Hydraten: PICKERING (*J. Chem. Soc.* 49, 411; *J. B.* 1886, 147).

Bildungsverhältnisse verschiedener Hydrate des $MgSO_4$ aus Lsgg., welche $MgSO_4$ und $MgCl_2$ enthalten, bei 25°:

Sättigung an:	Zus. der Mutterlauge: H_2O (Mol.)	$MgCl_2$ (Mol.)	$MgSO_4$ (Mol.)
$MgSO_4,7H_2O$	1000	—	58
$MgSO_4,7H_2O$ und $MgSO_4,6H_2O$	„	73	15
$MgSO_4,6H_2O$ und $MgSO_4,5H_2O$	„	84.5	9
$MgSO_4,5H_2O$ und $MgSO_4,4H_2O$	„	88.5	7.5
$MgSO_4,4H_2O$ und $MgCl_2,6H_2O$	„	101.5	5.5
$MgCl_2,6H_2O$	„	106	—

VAN'T HOFF u. ESTREICHER-ROZBIERSKI (*Ber. Berl. Akad.* 1898, 487).

Bildungsverhältnisse verschiedener Hydrate aus Lsgg., welche $MgSO_4$ und HNO_3 enthalten:

Sättigung an:	Zus. der Mutterlauge: H_2O (Mol.)	$MgSO_4$ (Mol.)	HNO_3 (Mol.)
$MgSO_4,7H_2O$ und $MgSO_4,6H_2O$	1000	62.5	116
$MgSO_4,6H_2O$ und $MgSO_4,4H_2O$	1000	67	140.5
$MgSO_4,6H_2O$ und $MgSO_4,{}^5/_4H_2O$	1000	65.5	132

Van't Hoff, Meyerhoffer u. Smith (*Ber. Berl. Akad.* **1901**, 1036).

Ueber Bildungsverhältnisse der verschiedenen Hydrate in rein wss. Lsg. und ihre Uebergänge ineinander vgl. bei den einzelnen Hydraten.

2. *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Natürlich als *Kieserit* in den Salzlagern von Staßfurt und von Hallstadt. — Hinterbleibt bei Erhitzen von $MgSO_4,7H_2O$ auf 132°. Gewinnung vgl. S. 365 u. 403. Die Bildungstemperatur aus $MgSO_4,6H_2O$ liegt bei 67° bis 68°; hieraus folgt, daß das Auftreten der sich erst bei höherer Temp. bildenden Hydrate mit 4 und 5 Mol. H_2O nur die Folge einer Verzögerung sein kann. Van't Hoff, Meyerhoffer u. Smith (*Ber. Berl. Akad.* **1901**, 1034). — Als Kieserit bildet es eine weißgraue, feinkörnige, durchsichtige M. von D. 2.517, Bischof, D. 2.569, Tschermak (*Ber. Wien. Akad.* [1] **53**, (1866) 317); D. 2.356 im Mittel. Schröder (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, (1879) 288; *J. B.* **1879**, 32). Spez. Vol. 55.6. Thorpe u. Watts. Wird durch das als Kitt dienende NaCl zusammengehalten und zerfällt nach dem Fortwaschen desselben zu Mehl. Grüneberg (*Dingl.* **189**, 238; *Wagners Jahresber.* **1868**, 308). — Seltener bildet es monokline Kristalle von oktaedrischem Habitus. a : b : c = 0.9147 : 1 : 1.7455; β = 91°7'. Spitze Pyramiden von {111} und {11$\bar{1}$} mit {113}, {11$\bar{3}$}, {012}. (100) : (110) = 42°26³/₄, (001) : ($\bar{1}$01) = 63°13'; (001) : (011) = 60°21¹/₂; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = *78°28'; ($\bar{1}$13) : ($\bar{1}\bar{1}$3) = 52°50'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$13) = 28°20. Vollkommen spaltbar nach {11$\bar{1}$} und {11$\bar{3}$}, weniger nach {111}, {101}, n {012}; Tschermak. Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 405). — Verliert beim Erhitzen auf 100° kein H_2O; zerspringt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Tschermak. Löst sich in unverändertem Zustande in k. W. nicht reichlicher als Gips, Clemm (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 297; *J. B.* **1864**, 764); beim Aufbewahren an feuchter Luft trübt es sich jedoch unter Aufnahme von W. (erhärtet vollständig unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O, Reichardt (*Arch. Pharm.* [2] **103**, 346; *J. B.* **1860**, 788)), schwillt beim Liegen unter W. zu einer festen, zementartigen M. an und löst sich in sd. W. als $MgSO_4,7H_2O$. Bischof. Nach dem Calcinieren und Mahlen löst es sich leicht in w. Wasser. Grüneberg.

	Berechnet von Rammelsberg.		Rammelsberg.	Sievert.	Leopold.	Tschermak.
MgO	40	28.99	26.8	28.56	28.78	29.09
SO_3	80	57.97	57.7	58.94	57.78	57.92
H_2O	18	13.04	15.5	13.47	14.13	13.40
$MgSO_4,H_2O$	138	100.00	100.0	100.97	100.69	100.41

Nach Abzug von 4% NaCl. Rammelsberg (*Pogg.* **98**, 263; *J. B.* **1856**, 885). — Siewert (*Z. ges. Naturw.* **17**, 49; *J. B.* **1860**, 788); Leopold (*Z. ges. Naturw.* **17**, 51; *J. B.* **1860**, 788). — Reichardt fand früher (*Arch. Pharm.* [2] **109**, (1862) 299) 21.66% MgO, 43.05% SO_3, 34.56% H_2O, entsprechend einer Zus. $MgSO_4,3H_2O$ (ber. 23.0% MgO; 46.0% SO_3; 31.0% H_2O) in einem durch Waschen mit A. von $MgCl_2$ befreiten Kieserit; nach Bräuning (*Z. ges. Naturw.* **20**, 33; *J. B.* **1862**, 766) nimmt der Kieserit jedoch aus dem A. Wasser auf. Später fand Reichardt gleichfalls größere, sehr wechselnde Wassermengen im Kieserit, wahrscheinlich deshalb, weil der Kieserit sich bereits in dem Salzlager teilweise hydratisiert hatte. Auch Rammelsberg (*Arch. Pharm.* [2] **127**, 58; *J. B.* **1866**, 951) fand später im Kieserit 18.3% H_2O (ber. für $MgSO_4,1.5H_2O$ 18.36%) und hält des wechselnden Wassergehalts wegen den Kieserit für wasserfrei.

3. *Mit* ⁵/₄ *Mol.* H_2O. — Andeutungen für die Existenz dieses Hydrates finden sich in den oben angeführten Kieseritanalysen von Reichardt und von Rammelsberg, sowie in einer Beobachtung von Millon, welcher fand, daß die höheren Hydrate des $MgSO_4$ bei 110° bis 115° mehr als 1 Mol. H_2O zurückhalten, während sie erst bei 140° bis 180° ein Prod. mit einem Mol. H_2O liefern. Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] **13**, (1845) 134) hatte diesem Hydrat die Formel $MgSO_4,1.5H_2O$ beigelegt; Van't Hoff u. Dawson (*Ber. Berl. Akad.* **1899**, 340) erkannten die richtige Zus. — Bildet sich, wenn man die $MgCl_2$-

haltige Lsg., in welcher das Tetrahydrat entstand (vgl. dieses) höher erhitzt bzw. bei höherer Temp. eindampft, obgleich der Umwandlungspunkt von $MgSO_4,4H_2O$ in $MgSO_4,{}^4/_5H_2O$ bereits bei etwa 20° liegt. Spontan erfolgt jedoch die Umwandlung bei dieser Temp. nur bei sehr langsamem Verdunsten. — Etwas durchsichtiger, grobkörniger und besser kristallisiert als das Dihydrat, aus dem es bei Ggw. von $MgCl_2$ bei 65° leicht entsteht; u. Mk. von Kieserit deutlich verschieden. VAN'T HOFF u. DAWSON.

	Berechnet.	VAN'T HOFF u. DAWSON. Gefunden.		
SO_4	67.2	67.1	67.2	67.3
H_2O	15.7	15.2	15.6	16

4. *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Andeutungen für die Existenz dieser Verb. finden sich bei MILLON, HANNAY (*J. Chem. Soc.* **32**, (1877) 388) und THOMSEN. In der $MgCl_2$-haltigen Lsg., in welcher das Tetrahydrat entsteht (vgl. dieses), bildet es sich bei 25° nicht, wohl aber bei weiterem Eindunsten bei höherer Temp., bei welcher die schönen Kristalle des Tetrahydrats allmählich unter B. von weißen, blumenkohlförmig verwachsenen, schlecht kristallisierten Massen aufgezehrt werden. Die Umwandlungstemperatur liegt zwischen 44° und 45°. Uebergang in Dihydrat kann bei dieser Temp. u. U. spontan verlaufen. VAN'T HOFF u. DAWSON. — Spez. Vol. 67.0. THORPE u. WATTS (*J. Chem. Soc.* **37**, 102; *J. B.* **1880**, 18). — Enthielt 22.8% H_2O; ber. 23%. VAN'T HOFF u. DAWSON.

5. *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Führt man den zur Darst. des Pentahydrats beschriebenen Kristallisationsversuch weiter durch, so bilden sich sechseckige Tafeln, die sich auf Kosten des Pentahydrats entwickeln. Mit A. zu waschen. Bildungsverhältnisse vgl. oben, δ 1). Instabil, vgl. Bildungstemperatur von $MgSO_4,H_2O$. Enthielt 37.5% H_2O; ber. 37.5%. VAN'T HOFF u. ESTREICHER-ROZBIERSKI (*Ber. Berl. Akad.* **1898**, 487). — Umwandlungstemperatur von Penta- in Tetrahydrat 77.5°. VAN'T HOFF, MEYERHOFFER u. SMITH (*Ber. Berl. Akad.* **1901**, 1036). — Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.450 : 1 : ? β = 90°11'. Beobachtete Formen m{110}, n{120}, c{001}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *48°40'; (120) : (120) = 83°58'; (110) : (001) = *89°50'. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **12**, (1889) 75). GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 413).

6. *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — Man engt eine Lsg. von $MgSO_4$ und $MgCl_2$ im Thermostaten über H_2SO_4 bei 25° ein. Nachdem sich zuerst Hepta- dann Hexahydrat ausgeschieden hat, wird letzteres mit ansteigendem $MgCl_2$-Gehalt allmählich aufgezehrt unter B. von Pentahydrat. Gipsähnliche, vielleicht monosymmetrische Kristalle; mit A. zu waschen. Bildungsverhältnisse vgl. oben, δ 1). Instabil, vgl. Bildungstemperatur von $MgSO_4,H_2O$. VAN'T HOFF u. ESTREICHER-ROZBIERSKI. Umwandlungspunkt von Hexa- in Pentahydrat oberhalb 77.5°. VAN'T HOFF, MEYERHOFFER u. SMITH. — Spez. Vol. 112.4, THORPE u. WATTS (*J. Chem. Soc.* **37**, 102; *J. B.* **1880**, 18). — Enthielt 42.8% H_2O; ber. 42.9%. VAN'T HOFF u. ESTREICHER. — Triklin pinakoidal. a : b : c = 0.6021 : 1 : 0.5605. α = 81°30'; β = 109°0'; γ = 104°55. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, m{110}, μ{1$\bar{1}$0}, ω{1$\bar{1}\bar{1}$}, q{011}, ξ{1$\bar{2}\bar{1}$}, k{0$\bar{1}$1}. Habitus ähnlich wie bei Kupfervitriol. (100) : (010) = *77°4'. (100) : (001) = 72°30'; (010) : (001) = 94°1'. (110) : (100) = 26°27'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 59°16'; (010) : ($\bar{1}$10) = *70°7'; (010) : ($\bar{1}$11) = *76°40'; (100) : (011) = *68°20; (010) : (011) = 64°22'; (100) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 62°40'. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **12**, (1889) 371). GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 414).

7. *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Nach WIEDEMANN (*Wied. Ann.* **17**, (1882) 571) existieren zwei Modifikationen, wie sich dilatometrisch feststellen läßt. Entwässert man $MgSO_4,7H_2O$, so erhält man bei ca. 50° (48.2°, VAN DER HEIDE (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 417)) eine labile Form des Hexahydrats, welche bei Ggw. von K_2SO_4 bei 90°, WIEDEMANN, bei 88.5°, VAN DER HEIDE, in eine stabile Form übergeht. In einem einmal für diese Untersuchung benutzten

Dilatometer bildet sich bei einem zweiten Versuch gleich bei 47.2° die stabile Form. WIEDEMANN. VAN DER HEIDE.

7a. *Tetragonale Verbindung mit 6 Mol.* H_2O. — Kristallisiert schwierig aus der stark konz. Lsg. in tetragonalen Oktaedern von 1 mm Kantenlänge, wenn man sehr kleine Kristalle des tetragonalen Nickelkupfer- oder Zinkkupfersulfates einträgt. Hierbei wachsen die eingelegten Kristalle eine Zeitlang weiter, doch bildet sich bald die Verb. 7b). LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, (1869) 260).

7b. *Monokline Verbindung mit 6 Mol.* H_2O. — Kristallisiert in trüben, dem Borax ähnlichen Kristallen, wenn man die Lsg. in der Hitze bis zur B. einer Kristallhaut einengt und dann in der Wärme (oberhalb 25° bis 30°, LOEWEL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **43**, 405; *J. B.* **1855**, 346)) längere Zeit kristallisieren läßt. HAIDINGER (*Pogg.* **6**, (1826) 191). Man läßt die Kristalle bei 40° abtropfen und trocknen. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **12**, (1857) 50). — Die Kristalle des Heptahydrats verwandeln sich bei 52° (vgl. oben) schnell unter Verlust von 1 Mol. H_2O in ein undurchsichtiges Aggregat von kleinen Säulen dieser Verb., die von außen nach dem Mittelpunkt zu konvergieren. MITSCHERLICH. — Sd. bereitete Lsgg. von $MgSO_4,7H_2O$, besonders leicht solche, welche auf 100 T. H_2O 200 bis 225 T. $MgSO_4,7H_2O$ enthalten, geben beim Kristallisieren im verschlossenen Gefäß im Laufe von Tagen oder Monaten Kristalle des monoklinen Hexa- oder des hexagonalen Heptahydrats. Beträgt die Lufttemperatur während des Kristallisierens 14° bis 21°, so erfolgt die Kristallisation langsam und die Kristalle besitzen das Aussehen langer Säulen; ist die Temp. niedriger, so erhält man durch schnelle Kristallisation Bündel kleiner, flacher Nadeln. Unter der Mutterlauge sind diese Kristalle halbdurchsichtig, nimmt man sie aber heraus, so werden sie schnell undurchsichtig und milchweiß und im Inneren trocken, da sie sich in rhombisches Heptahydrat umwandeln und dabei die Mutterlauge aufnehmen. LOEWEL. — Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.4039 : 1 : 1.6683; β = 98°34'. Kurzprismatische Kristalle von m$\{1\bar{1}0\}$, o$\{111\}$, $\xi\{22\bar{1}\}$, y$\{11\bar{2}\}$, c$\{001\}$, a$\{100\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$. $(1\bar{1}0):(\bar{1}10)$ = *71°32'; $(111):(1\bar{1}1)$ = 89°49'; $(22\bar{1}):(2\bar{2}\bar{1})$ = 107°10'; $(1\bar{0}0):(001)$ = 81°26'; $(001):(110)$ = *85°0'; $(001):(111)$ = *60°5'; $(001):(\bar{2}21)$ = 81°6; $(001):(\bar{1}12)$ = 48°23. MARIGNAC. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 422). — Spez. Vol. 130.8. THORPE u. WATTS. — Enthielt nach schnellem Zerdrücken und Abpressen zwischem stark aufsaugendem Filtrierpapier 48.8 bis 49.76 % H_2O, LOEWEL; 49.6 bis 49.9 % H_2O, MARIGNAC; ber. für 6 Mol. 47.37 %.

8. *Mit 7 Mol.* H_2O. — Kommt gleichfalls in zwei Modifikationen vor:

8a. *Monokline Verbindung mit 7 Mol.* H_2O. — Scheidet sich aus übersättigten Lsgg. von $MgSO_4$ unter den gleichen Verhältnissen wie die Verb. 7b) ab, zuweilen auf den Kristallen der letzteren, welche dann undurchsichtig werden. Enthalten die Lsgg. auch hier auf 100 T. W. 200 bis 225 T. $MgSO_4,7H_2O$ und beträgt die Temp. 14 bis 21°, so kristallisiert 8a) in dicken Tafeln, in der Kälte entweder in dünnen Rauten oder in weichen, blättrigen Massen. LOEWEL. Aus Lsgg., welche verdünnter sind als daß sich aus ihnen 7b) abscheiden könnte, erhält man 8a) durch Berühren mit einem Kristall von $FeSO_4$ oder $CuSO_4$. LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Stets durchsichtig, solange es sich unter der Mutterlauge befindet; an der Luft wird es schnell matt und trübe, LOEWEL, ebenso, wenn man es in der Mutterlauge auf 50° erwärmt. LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Die von MARIGNAC für trigonal gehaltenen Kristalle sind nach KOPP (*Ann.* **125**, (1863) 369) monoklin prismatisch. Elemente aus den Zahlen MARIGNAC's neu berechnet von GOSSNER in GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 422). a : b : c = 1.220 : 1 : 1.582. β = 104°24'. Tafelige Kristalle nach $\varrho\{10\bar{1}\}$, mit c$\{001\}$, m$\{1\bar{1}0\}$, r$\{101\}$. $(001):(101)$ = *61°40 ca.; $(10\bar{1}):(110)$ = *61°40' ca.; $(1\bar{1}0):(\bar{1}10)$ = *80°30' ca.; $(1\bar{1}0):(001)$ = 80°45'; $(\bar{1}01):(1\bar{0}1)$ = 74°47'. — Zerdrückt man die Kristalle schnell, preßt sie ab, so enthalten sie 51.12 % H_2O, LOEWEL. 52.46 % H_2O, MARIGNAC (*Ann.*

Min. [5] 12. 50; *J. B.* 1857, 150); wäscht man sie mit W., A., dann mit Ae., so enthalten sie 51.93 % H_2O, LECOQ DE BOISBAUDRAN. Ber. für 7 Mol. H_2O 51.22 %.

8 b. *Rhombische Verbindung mit* 7 *Mol.* H_2O. — Die gewöhnliche Form, in welcher $MgSO_4$ aus wss. Lsgg. an der Luft unterhalb 25 bis 30° kristallisiert. Ueber B. bei Ggw. von $MgCl_2$ oder HNO_3 vgl. δ, 1). — Rhombisch bisphenoidisch; a : b : c = 0.9901 : 1 : 0.5709. Kombination des Prismas m {110}, b {010} mit o {111}, ω {1$\bar{1}$1}, r {101}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *89°26′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 52°38′; (111) : ($\bar{1}$11) = 53°12′; (111) : (110) = *50°57′; (101) : ($\bar{1}$01) = 59°56′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 59°26′; (011) : (110) = 69°25′; (011) : (101) = 41°12′; (101) : (110) = 69°13. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, (1823) 40). GROTH (*Chem. Kryst.* 1908, II, 428). — D. 1.674, KOPP; 1.675 bis 1.680, SCHRÖDER (*J. prakt. Chem.* [2] 19, 274; *J. B.* 1879, 32); D.[3.9] 1.683, JOULE u. PLAYFAIR; 1.685, SCHIFF; 1.751, MOHS, FILHOL. Spez. Vol. 146.6. THORPE u. WATTS. — Als *Reichardtit* derb, durchscheinend bis durchsichtig, glasglänzend, leicht spaltbar. Härte 2 bis 3; D. 1.61 bis 1.71. KRAUSE (*Arch. Pharm.* [3] 6, (1875) 41).

Verliert bei gewöhnlicher Temp. an trockener Luft innerhalb 45 Tagen 8.3 bis 9.1 H_2O, darauf bleibt das Gewicht konstant. MULDER (*Scheikund. Verhandel.* 1864, 53). Bewahrt man es bei 22° im Vakuum oder bei 100° an der Luft auf, so bleiben etwas mehr als zwei Mol., bei 132° bleibt 1 Mol. H_2O zurück, welches erst bei 210 bis 238° entweicht. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 6, (1835) 422). Der Wasserverlust beträgt bei

Temp.	40°	60°	82°	101°	119°	172°	201°	
% H_2O	8.7	24.5	1.5	1.5	5.8	0.3	0.7	
das sind im ganzen Mol. H_2O	1	3.5		5			6	MULDER.

Die Kurve der Entwässerungsgeschwindigkeit von $MgSO_4,7H_2O$ bei 100° macht die Existenz der Hydrate mit 3 und 2 Mol. H_2O wahrscheinlich. HANNAY (*J. Chem. Soc.* 32, (1877) 388).

Dampfspannung des festen Heptahydrates bei verschiedenen Tempp. nach COHEN (*Arch. néerland.* [2] 5, 295; *C.-B.* 1901, I, 772):

Temperatur	30.75	40.02	41.42	43.40	47.45
Dampfdruck in mm	18.96	37.90	41.89	48.37	64.31

Desgl. nach FROWEIN (*Z. physik. Chem.* 1, (1887) 13):

Temperatur	14.95	25.75	30.75
Dampfdruck in mm	4.93	12.29	18.34

Ueber die Dampfspannung des kristallwasserhaltigen Salzes: MÜLLER-ERZBACH (*Wied. Ann.* 23, 607; *J. B.* 1884, 131); dieselbe beträgt bei 18.5° 0.31 derjenigen des Wassers. MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* 17, 1417; *J. B.* 1884, 229); hierzu auch SCHULZE (*Wied. Ann.* 31, 204; *J. B.* 1887, 173); WIEDEMANN (*Pogg. Jubelband* 474). Im Vakuum des HOFMANN'schen Apparates entweicht das W. bei 185° vollständig. SCHRÖDER (*Ber.* 4, (1871) 471). Die bis auf einen Gehalt von 12.4 % H_2O im Vakuum entwässerte Verb. nahm bei zehntägigem Liegen an der Luft das W. vollständig wieder auf. JACQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, (1851) 201).

	Berechnet von KRAUSE.		GAY-LUSSAC.	WENZEL.	KIRWAN.	KRAUSE. Reichardtit.
MgO	40	16.26	16.04	16.86	17.00	16.35
SO_3	80	32.52	32.53	30.64	29.35	32.71
$7H_2O$	126	51.22	51.43	52.50	53.65	51.17
$MgSO_4,7H_2O$	246	100.00	100.00	100.00	100.00	100.23

Analysen von BERZELIUS, DALTON und Anderen vgl. 5. Aufl. d. Handb., Bd. II, 218; dieselben zeigen geringeren Wassergehalt und beziehen sich jedenfalls auf eine der vorigen Verbb. — Die festere Bindung des letzten, erst über 210° entweichenden Mol. W. (GRAHAM's „salinisches W.") sucht ERLENMEYER (*Ber.* 2, (1869) 289) durch die Formel $HOMg.O.SO_3H$ zu erklären.

9. *Mit* 12 *Mol.* H_2O. — Eine konz. Lsg. von $MgSO_4$ gefriert unterhalb 0°. Taut man das sich bildende Kryohydrat langsam auf, so findet man Kristalle, die, im Kleinen erhalten durchsichtig, bei Darst. im Großen undurchsichtig sind. Dieselben verwandeln sich über 0° unter Abscheidung

von W. und Beibehaltung ihrer Form in undurchsichtiges Heptahydrat. FRITZSCHE (*Pogg.* **42**, (1842) 577). — Ueber das Kryohydrat vgl. unten, S. 411.

		FRITZSCHE (Mittel).
$MgSO_4$	36.01	36.13
$12H_2O$	63.99	63.87
$MgSO_4,12H_2O$	100.00	100.00

ε) *Wässrige Lösung.* 1. *Löslichkeit.* — Die Hydrate 7b), 8a) und 8b) zeigen bei Tempp. unterhalb 20° verschiedene Löslichkeit; diejenige der Verbb. 8a) und 8b) steigt schneller an, als die der Verb. 7b). Bei Tempp. über 21 bis 22° wird die Löslichkeit der drei Hydrate identisch. LOEWEL.

Ist Bodenkörper nur die Verb. 7b), so enthält die Mutterlauge auf 100 g H_2O

bei Temp.:	0°	10°	20°
g $MgSO_4$:	40.75	42.23	43.87

Ist Bodenkörper nur die Verb. 8a), so enthält die Mutterlauge auf 100 g H_2O

bei Temp.:	0°	10°	20°
g $MgSO_4$:	34.67	38.71	42.84

Ist Bodenkörper nur die Verb. 8b), so enthält die Mutterlauge auf 100 g H_2O

bei Temp.:	0°	10°	20°	
g $MgSO_4$:	26.0	30.9	35.6	LOEWEL.

100 T. H_2O lösen bei 0° nach:	TOBLER.	GAY-LUSSAC.	DIACON.	GÉRARDIN. MULDER.	PFAFF. GUTHRIE.
T. $MgSO_4$:	24.7	25.76	26.37	26.9	28.05

100 T. H_2O lösen nach MULDER (*Scheikund. Verhandel. Rotterdam* **1864**, 51) bei

Temp.:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55°
T. $MgSO_4$:	29.3	31.5	33.8	36.2	38.5	40.9	43.3	45.6	48.0	50.3	52.7

Temp.:	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	108.4°
T. $MgSO_4$:	55	57.3	59.6	61.9	64.2	66.5	68.9	71.4	73.8	76.2	77.9

unter Berücksichtigung der Bestimmungen von GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **11**, (1819) 311), TOBLER (*Ann.* **95**, 193; *J. B.* **1855**, 310) sowie eigener Bestimmungen. Auch v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* **53**, [2] 221; *J. B.* **1866**, 59), DIACON (*Mém. Acad. Montpellier* **6**, (1864) Heft 1, 45; *J. B.* **1866**, 61) und GÉRARDIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, (1865) 145) bestimmten die Löslichkeit bei einigen Tempp. Die Löslichkeit läßt sich durch eine Gerade darstellen, entspricht aber nicht der von GAY-LUSSAC aufgestellten Formel $V = 25.76 + 0.47816$ t. Nach ÉTARD (*Compt. rend.* **106**, 206, 740; *J. B.* **1888**, 264) wird die Löslichkeit ausgedrückt durch die Gleichungen: $Y_{123^\circ}^{0^\circ} = 20.5 + 0.2276$ t und $Y_{190^\circ}^{123^\circ} = 48.5 - 0.4403$ t. — Bildet ziemlich leicht übersättigte Lsgg. Diese vermögen die übersättigten Lsgg. folgender Salze zur Kristallisation zur bringen: $ZnSO_4$, $NiSO_4$, $FeSO_4$, $CoSO_4$, nicht aber diejenigen von NaCl, $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_4 und $K_2Mg(SO_4)_2$. J. M. THOMSON (*J. Chem. Soc.* **35**, 196; *J. B.* **1879**, 79). — Löst sich schnell und ohne B. eines Nd. in konz. Lsg. von KNO_3. Dagegen löst sich KNO_3 in konz. Lsg. von $MgSO_4$ sehr langsam und unter Abscheidung von etwas K_2SO_4. Die bei 10° gesättigten Lsgg. beider Salze lassen sich mischen, ohne daß ein Nd. entsteht. KARSTEN (*Philos. der Chemie, Berlin* **1843**, 101, 171). — $MgSO_4,7H_2O$ löst sich in einer konz. Lsg. von $NaNO_3$ ohne Abscheidung von $NaNO_3$; umgekehrt löst sich in konz. $MgSO_4$ nur wenig $NaNO_3$ klar auf, größere Mengen bewirken Abscheidung von $MgSO_4$. — Eine konz. Lsg. von NaCl löst $MgSO_4,7H_2O$ ohne Abscheidung von NaCl auf; löst man umgekehrt NaCl in konz. Lsg. von $MgSO_4$, so scheidet sich letzteres bald aus. Bei freiwilligem Verdunsten erhält man wieder die angewandten Verbb. zurück. KARSTEN (*Philos. der Chemie, Berlin* **1843**, 93). — Dampft man die Lsg. von 2 T. $MgSO_4,7H_2O$ und 1 T. NaCl in 4.5 T. H_2O auf 4 T. ein, so kristallisiert beim Abkühlen auf —3° $Na_2SO_4,10H_2O$, während $MgCl_2$ in Lsg. bleibt. BERZELIUS. Ueber die Kristallisationsprodukte aus Lsgg., welche $MgSO_4$ und NaCl bzw. $MgCl_2$ und Na_2SO_4 enthalten vgl. KARSTEN (*Salinenkunde* 2, 311; 6. Aufl. d. Handb. Bd. II, S. 492).

2. *Dichte, Volumen.* — $D.^{15}$ der wss. Lsg. nach GERLACH (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 287):

$\%MgSO_4$	$D.^{15}$	$\%MgSO_4$	$D.^{15}$	$\%MgSO_4$	$D.^{15}$	$\%MgSO_4$	$D.^{15}$
1	1.01031	8	1.08379	15	1.16222	22	1.24718
2	1.02062	9	1.09454	16	1.17420	23	1.25972
3	1.03092	10	1.10529	17	1.18618	24	1.27225
4	1.04123	11	1.11688	18	1.19816	25	1.28478
5	1.05154	12	1.12806	19	1.21014		
6	1.06229	13	1.13945	20	1.22212		
7	1.07304	14	1.15083	21	1.23465		

Gew. % $MgSO_4$:	26.25	24.53	18.41	12.63	8.08	2.01
$D.^{18.2}$ der Lsg.:	1.2903	1.2693	1.1950	1.1292	1.0803	1.0187

BARNES u. SCOTT (*J. Phys. Chem.* 2, 536; *J. B.* **1898**, 58).

$D.^{19.5}$ verd. Lsgg.:

% $MgSO_4$:	0.191	0.380	0.569	0.758	1.132
$D.^{19.5}$:	1.00170	1.00346	1.00526	1.00705	1.01060

MC GREGOR (*Chem. N.* 55, 3; *Wied. Ann. Beibl.* 11, 412; *J. B.* **1887**, 77). — Die D. der Lsg. bei wechselnder Konzentration läßt sich berechnen nach der Formel; $D_t = d_t + K_p$, worin d die Dichte des reinen W., p der %-Gehalt der Lsg. und K die Konstante 0.0106324 für 20° bzw. 0.0098176 für 23° bedeutet. GREGOR (*Chem. N.* 62, 223, 232; *Wied. Ann. Beibl.* 14, 728, 1072; *J. B.* **1890**, 205). — Das Vol. der Lsgg. verschiedenen Gehaltes bei verschiedenen Tempp. läßt sich berechnen nach der Formel: $V_t = V_0(1 + a\,t + b\,t^2)$, worin für a und b folgende Konstanten experimentell gefunden wurden:

Gehalt von 100 g der Lsg. an $MgSO_4,7H_2O$	a	b	Gültigkeitsbereich von a und b im Temp.-Intervall
3.796	0.0000591	0.00000397	40 bis 75°
3.796	—0.0000015	+0.000000585	0 „ 40°
9.915	0.0001037	0.000003453	40 „ 85°
9.915	0.0000708	0.00000431	0 „ 40°
19.688	0.000162	0.000002775	40 „ 82°
19.688	0.000139	0.00000335	0 „ 40°
24.438	0.0002079	0.00000224	0 „ 82°

DE LANNOY (*Z. physik. Chem.* 18, 443; *J. B.* **1895**, 97).

Sehr feine Bestimmungen der D. der Lsg. vgl. KOHLRAUSCH u. HALLWACHS (*Nachr. Akad., Göttingen* **1893**, 350; *J. B.* **1893**, 60). Aus denselben berechnen sich nach der Gleichung: $\varphi = \frac{A}{Q} - 1000\frac{s-1}{m}$ ccm, in welcher A das Aequivalentgewicht ($^1/_2MgSO_4$), Q die D. des W. bei der Versuchstemperatur, s die D. und m den Molekulargehalt der Lsg. bezeichnet, folgende Werte:

m	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2	3	4	5	Φ
	—6	—3.6	—3.4	—2.9	—2.7	—1.7	—1.2	—0.5	+0.6	+1.7	+3.3	+4.4	+6.6	23

Vgl. auch KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 56, 185; *J. B.* **1895**, 85).

Dehnt sich bis 50° regelmäßig aus; bei dieser Temp. wächst das Volumen plötzlich unter Wasserabgabe und vermehrt sich regelmäßig bis 93° (B. von $MgSO_4,6H_2O$). Von hier bis 100° erfolgt starke Kontraktion, darauf wieder regelmäßige Ausdehnung. WIEDEMANN (*Wied. Ann.* **17**, 561; *J. B.* 1882, 39). — Bei der Kristallisation des Heptahydrats aus übersättigter Lsg. tritt Kontraktion ein. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* 121, 539; *J. B.* **1895**, 88). Die Kontraktion in ccm bei der Lsg. ist 0.374 — [0.500/(1.429 + angewandter ccm H_2O)]. POLLOK (*Wied. Ann. Beibl.* 12, 168; *J. B.* **1888**, 229). Versetzt man eine Lsg. von 30.5 g

wasserfreiem $MgSO_4$ in 100 ccm W. mit dem gleichen Vol. W., so erfolgt eine Kontraktion um 0.677 %. Broom (*Wied. Ann. Beibl.* **10**, 604; *J. B.* **1886**, 111). — D. der bei 15° gesättigten Lsg.: 1.275, Michel u. Krafft; der bei 8° gesättigten 1.267; Anthon; der bei 18.75° gesättigten 1.293, Karsten, Anthon; der halb normalen 1.03201. Nicol (*Phil. Mag.* [5] **16**, (1883) 121). Tabellen über die D. vgl. auch Anthon (*J. prakt. Chem.* **9**, (1836) 3); Schiff (*Ann.* **113**, (1860) 186); Oudemans (*Z. anal. Chem.* 7, 419; *J. B.* **1868**, 29).

3. *Siedepunkt, Gefrierpunkt, Tension, spez. Wärme usw.* — Siedepunkt der gesättigten Lsg. 105°, Griffith, 108.4° Mulder. — Die mol. Gefrierpunktserniedrigung zeigt ein Minimum in 0.48-n.Lsg., Δ/m in 1.93-n.Lsg. = 2.62. Jones u. Getman (*Z. physik. Chem.* **49**, 385; *C.-B.* **1904**, II, 1088). Lsgg., welche im Liter enthalten

g-Aeq.	0.1276	0.318	0.796	1.326
erstarren bei	—0.165°	—0.366°	—0.796°	—1.326°

Arrhenius (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 461). — Molekulare Gefrierpunktserniedrigung von $MgSO_4$ in wss. Lsg. nach Loomis (*Wied. Ann.* **51**, 500; *J. B.* **1894**, 58):

m (g-Mol.):	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.10	0.20
Δ/m:	2.662	2.554	2.473	2.442	2.399	2.362	2.319	2.231	2.079.

Lsgg., welche auf 100 T. W. enthalten

T. $MgSO_4$	5.26	11.11	17.65	25	27.975	28.041	33.3	42.9
erstarren bei:	—0.6°	—1.5°	—3.0°	—4.8°	—5.0°	0.0°	15°	31°

und zwar scheidet sich bei den ersten vier Lsgg. zuerst Eis aus, bei den letzten drei Lsgg. kristallisiert zuerst $MgSO_4,7H_2O$; die Lsg. mit 27.975 T. $MgSO_4$ dagegen erstarrt im ganzen zu einem Kryohydrat, welches auf 1 Mol. $MgSO_4$ etwa 24 Mol. H_2O enthält; ber. 21.71 $MgSO_4$, gef. 21.86 %. Guthrie (*Phil. Mag.* [5] **1**, (1876) 365). Nach de Coppet (*Ann. Chim. Phys.* [4] **24**, (1871) 531) soll ein Gehalt von je 1 g $MgSO_4,7H_2O$ den Gefrierpunkt der Lsg. um je 0.073°, nach Rüdorff (*Pogg.* **145**, (1872) 607) um je 0.072° herunterdrücken. — Eine bei —5° gesättigte Lsg. von $MgSO_4$ kann bei Abwesenheit von Kristallkeimen bis —10° unterkühlt werden. Bei stärkerer Abkühlung erstarrt sie unter B. obigen Kryohydrats, indem die Temp. auf —6° steigt. Guthrie. Vgl. jedoch die Verb. $MgSO_4,12H_2O$, oben. — Tension der gesättigten Lsg. bei 20°: 5.75 mm. Lescoeur (*Compt. rend.* **103**, 1260; *J. B.* **1886**, 151). — Oberflächenspannung der Lsg.: Battelli u. Stefanini (*Att. dei Linc.* [5] **16**, I, 11; *C.-B.* **1907**, I, 1299).

Spez. Wärme in verd. Lsg.: Tammann (*Z. physik. Chem.* **18**, 625; *J. B.* **1895**, 100).

Die Lsg. von 1 Mol. $MgSO_4$ in:	50	100	200	Mol. H_2O
zeigt bei 22.52° die spez. Wärme:	0.8690	0.9230	0.9550	
und die Mol.-Wärme :	887	1773	3553	

Marignac (*N. Arch. phys. nat.* **55**, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, 410; *J. B.* **1876**, 70). — Das Wärmeleitungsvermögen der Lsg. vermindert sich mit dem Mehrgehalt der Lsg. um je ein % $MgSO_4$ regelmäßig um 144×10^5. Jäger (*Ber. Wien. Akad.* [II a] **99**, 245; *J. B.* **1890**, 261).

4. *Elektrisches Leitvermögen.* — Leitfähigkeit in wss. Lsg. (auch der Doppelsalze): Klein (*Wied. Ann.* 27, 151; *J. B.* **1886**, 269). — Spez. Leitfähigkeit bei 18° in Lsg. von

% $MgSO_4$:	5	10	15	20	25
$K \cdot 10^4$:	263	414	480	476	415

Aeq.-Leitfähigkeit bei 25° in Lsgg. von

v:	32	64	128	256	512	1024
Aeq.-Leitf.:	73.0	83.0	92.6	101.8	110.1	116.9

Kohlrausch u. Holborn (*Leitfähigkeit der Elektrolyte, Leipzig* **1898**). Aequivalentleitfähigkeit der Lsgg. bei 0° (m Konzentration in g-Aeq. pro 100 g Lsg.):

m	0.00001	0.0001	0.001	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	1.2	2.0	3.0
	699	676	614	468	353	309	222	188	176	136	94.5

Whetham (*Proc. Roy. Soc.* **71**, 332; *J. B.* **1903**, 152).

Beim Uebergang der Lsg. in den übersättigten Zustand findet keine plötzliche Aenderung des spezifischen Leitungswiderstandes statt. Heim (*Wied. Ann.* **27**, 643; *J. B.* **1886**, 269).

5. *Optische Eigenschaften.* — Ueber Lichtbrechung in verd. Lsg.: Hallwachs (*Wied. Ann.* **53**, 1; *J. B.* **1894**, 163). Spez. Brechungsvermögen des festen Salzes (in Lsg.) für Na-Licht bei etwa 24°: 0.2102. Forster (*Wied. Ann, Beibl.* **5**, 656; *J. B.* **1881**, 110). Ueber Dispersion der Lsg.: Barbier u. Roux (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, 255, 419, 424; **4**, 9, 614, 620; *J. B.* **1890**, 391). — Molekularrefraktion und Dispersion sehr verd. Lsgg.: Dijken (*Z. physik. Chem.* **24**, 81; *J. B.* **1897**, 221).

Die wss. Lsg. von der Normalität:	2.73	1.86	0.934
zeigt spez. elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene:	0.305	0.313	0.306
bzw. molekulare „ „ „ „	2.03	2.02	2.04

Die Drehung ist also unabhängig von der Konzentration. Forchheimer (*Z. physik. Chem.* **34**, 20; *C.-B.* **1900**, II, 306).

6. *Innere Reibung.* — Vgl. Arrhenius (*Z. physik. Chem.* **1**, 285; *J. B.* **1887**, 154); Nicol (*J. Chem. Soc.* **51**, 389; *J. B.* **1887**, 158); Wagner (*Wied. Ann.* **18**, 259; *J. B.* **1883**, 95; *Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 31).

7. *Verhalten der Lösung gegen $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ oder $CaSO_4$.* — In wss. $MgSO_4$ löst sich $Ca(OH)_2$ und scheidet sich dann als Sulfat wieder aus, während gleichzeitig, wenn die Lsg. verd. ist, $Mg(OH)_2$, wenn sie konz. ist, basisches Magnesiumsulfat entsteht. Karsten (*Philos. d. Chem. Berlin* **1843**, 176). — $CaCO_3$ ist in konz. wss. $MgSO_4$ völlig unlöslich. Karsten. 1 l. einer Lsg. von $MgSO_4$ von 0.3 bis 0.4 % vermag 1.2 g frisch gefälltes $CaCO_3$, außerdem 1 g $MgCO_3$ zu einer alkal. Fl. zu lösen, welche allmählich $CaCO_3,5H_2O$ abscheidet. A. gibt einen Nd. von $CaCO_3$, wenn aber vorher mit CO_2 gesättigt wurde von $CaSO_4$; beim Kochen der Lsg. wird $MgCO_3$ und wenig $CaCO_3$ abgeschieden. Die mit überschüssigem $MgSO_4$ versetzte Lsg. von $Ca(HCO_3)_2$ scheidet, wenn bei 15 bis 80° eingedampft, das Ca vollständig als $CaCO_3$ ab, während Mg als $Mg(HCO_3)_2$ in Lsg. bleibt. Hunt (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **26**, 109; **28**, 170, 365; *J. B.* **1858**, 128; **1859**, 134). Sättigt man eine wss. Lsg. von $MgSO_4$ von höchstens 0.5 % mit CO_2 und $Ca(HCO_3)_2$ und leitet dann einen Luftstrom hindurch, so scheidet sich $CaCO_3$ ab, welches höchstens Spuren von $MgCO_3$ enthält. Enthielt die Lsg. einige Proz. $MgSO_4$, so zeigt sie keine Ausscheidung; war sie mit $MgSO_4$ fast gesättigt, so fällt beim Durchleiten von Luft ein feines Kristallpulver aus, welches in W. wieder löslich ist. Beim Kochen am Rückflußkühler scheidet eine 2 %ige, mit $Ca(HCO_3)_2$ gesättigte Lsg. von $MgSO_4$ fast nur Magnesia alba ab. Hoppe-Seyler (*Z. geol. Ges.* **27**, (1875) 495). — Ein aus 2 Mol. Kieserit, 1 Mol. $Ca(OH)_2$ und W. angerührter Brei erstarrt unter Erwärmen. Die Mischung erhärtet, wenn sie geglüht, gepulvert und dann mit W. angerührt wird, zu einer marmorartigen Masse. Grünberg (*Ber.* **5**, (1872) 840). — 635 T. konz. $MgSO_4$-Lsg. lösen bei 19 % 1 T. $CaSO_4,2H_2O$. Karsten (*Salinenkunde* **2**, 304). Nach Droeze (*Ber.* **10**, (1877) 340) ist Gips in konz. Lsg. von $MgSO_4$ gänzlich unl. und wird aus seiner wss. Lsg. durch Eintragen von $MgSO_4,7H_2O$ gefällt. Der Nd. enthält 15 % $MgSO_4$ und besitzt eine vom Gips verschiedene Kristallform. Fassbender (*Ber.* **9**, (1876) 1358). 1 l. einer $^1/_{10}$ gesättigten Lsg. von $MgSO_4$ nimmt bei 13.5° 0.86 g $CaSO_4$, $2H_2O$ auf. Droeze.

ξ) *Lösung in HCl, Alkohol, Aceton usw.* — In konz. wss. HCl löst sich wasserfreies $MgSO_4$ kaum; $MgSO_4$ löst sich zwar, fällt aber beim Einleiten von gasförmiger HCl wieder aus. Festes $MgSO_4,7H_2O$ schmilzt bei gewöhnlicher Temp. in einer Atmosphäre von HCl unter Aufnahme von HCl zu einer klaren Fl., welche bei fortdauernder Absorption von HCl wieder zu einem Kristallbrei gesteht, welcher anscheinend wasserfreies $MgSO_4$ enthält. Dabei zeigt das Kristallwasser des $MgSO_4$ das gewöhnliche Absorptionsvermögen des W. für HCl. Hensgen (*Ber.* **10**, (1877) 259). In verd. HCl löst sich $MgSO_4,7H_2O$ schneller und reichlicher als in W. unter B. einer dicklichen Flüssigkeit. Richter (*Stöchiometrie* **2**, 245). Margueritte (*Compt. rend.* **43**, 50; *J. B.* **1856**, 113) beobachtete keine Fällung beim Einleiten von HCl in wss. $MgSO_4$. — Die Lsgg. von $MgSO_4$ in wss. HCl liefern kein saures Salz, Kane, ebensowenig diejenigen in wss. HNO_3. Schiff (*Ann.* **106**, (1858) 115).

100 T. wss. Alkohol mit einem Gehalt von	10	20	40	Gew.-Proz. wasserfreiem A.
lösen bei 15° T. $MgSO_4,7H_2O$:	39.3	21.3	1.62	

Schiff (*Ann.* **118**, 365; *J. B.* **1861**, 87). Bei höherer Temp. steigt die Löslichkeit proportional der Temp. Gérardin (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, (1865) 145). — Unl. in Aceton. Eidmann (*Dissert. Giessen* **1899**; *C.-B.* **1899**, II, 1014). In einem Gemisch von W. und Aceton veranlaßt die Auflösung von $MgSO_4$ Schichtenbildung. Snell (*J. Phys. Chem.* **2**, 457; *C.-B.* **1899**, I, 403).

c) *Saures.* α) $MgH_2(SO_4)_2$. — Der durch Sättigen von h. konz. H_2SO_4 mit wasserfreiem $MgSO_4$ entstehende Sirup scheidet beim Erkalten glänzende, sechsseitige Tafeln ab. SCHIFF (*Ann.* **106**, 1858) 115). Aus H_2SO_4, D. 1.7, welche wasserfreies $MgSO_4$ reichlich löst, erhält man beim Erkalten oder Abdampfen der Lsg. nicht schmelzbare Säulen der Verb. α). SCHULTZ (*Dissert. Berlin* 1868, 26; *J. B.* **1868**, 153). Ist in wss. Lsg. vollständig zersetzt, wie aus der Erniedrigung der Dampfspannung verd. Lsgg. hervorgeht. TAMMANN (*Mém. Acad. Pétersb.* [7] **35**, Nr. 9; *J. B.* **1888**, 186).

			SCHIFF.
Mg	24	88.1	88.9
2H	2	0.9	
$2SO_4$	192	11.0	11.2
$MgH_2(SO_4)_2$	218	100.0	

β) $MgSO_4,3H_2SO_4$. — Sd. konz. H_2SO_4 löst nur zwei Proz. wasserfreies $MgSO_4$; diese Lsg. gibt beim Erkalten kleine, flache, glänzende Kristalle der Verb. β). Schmilzt teilweise beim Erhitzen. SCHULTZ.

			SCHULTZ.
Mg	24	5.80	5.39
6H	6	1.45	1.52
$4SO_4$	384	92.75	93.41
$MgSO_4,3H_2SO_4$	414	100.00	100.32

H. *Magnesiumpyrosulfat.* MgS_2O_7. — Man übergießt fein gepulvertes $MgSO_4$ mit SO_3. Lockere oder schwach gesinterte M., die an der Luft lebhaft Feuchtigkeit anzieht und bei Berührung mit W. heftig zischt. — Enthielt 38.11, 41.10% durch Erhitzen austreibbares SO_3; ber. 40.00%. SCHULZE (*Ber.* **17**, (1884) 2707).

J. *Magnesiumpersulfat.* — Vergebliche Versuche zur Darst. desselben nach der elektrolytischen Methode: MARSHALL (*J. Chem. Soc.* **59**, 771; *J. B.* **1891**, 417).

K. *Magnesiumthiosulfat.* $MgS_2O_3,6H_2O$. — 1. Durch Kochen der wss. Lsg. von $MgSO_3$ mit Schwefelblumen. HERSCHEL, RAMMELSBERG (*Pogg.* **56**, (1842) 303; **94**, (1855) 512). Wird auf diese Weise nur schwierig frei von Sulfid und Sulfat erhalten. Vgl. dieses Handb. 4. Aufl. Bd. 2, S. 231; *J. B.* **1863**, 192.) — 2. Durch Umsetzung von $MgSO_4$ mit BaS_2O_3, (*Russ. Z. Pharm.* **2**, 330; *J. B.* **1863**, 191) oder SrS_2O_3 LETTS (*J. Chem. Soc.* [2] **8**, 424; *J. B.* **1871**, 54). — Das nach 1) erhaltene Filtrat liefert über konz. H_2SO_4 rechtwinklige Prismen des rhombischen Systems. Luftbeständig. Verliert bei 170° etwa die Hälfte seines Wassergehaltes (bei 100° verliert es 22.91%; ber. für 3 Mol. 22.1%, bei weiterem Wasserverlust zersetzt es sich teilweise, LETTS). Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, indem es schmilzt, H_2O, S und SO_2 abgibt und einen Rückstand hinterläßt, welcher nach dem Glühen 30.75% des Anfangsproduktes beträgt und aus MgO, $MgSO_3$ und $MgSO_4$ besteht. — Ll. in W.; A. fällt aus der konz. Lsg. ein Oel. RAMMELSBERG.

Bei 25° beträgt bei:	v	32	64	128	256	512	1024
die Aeq.-Leitfähigkeit:		94.1	105.1	113.9	122.2	128.8	135.2

KOHLRAUSCH u. HOLBORN.

		Berechnet von FOCK u. KLÜSS.	RAMMELSBERG.		LETTS.	FOCK u. KLÜSS.
MgO	40	16.40	16.82	16.5	16.55	
S_2O_2	96	39.34	39.23		39.05	39.03
$6H_2O$	108	44.26				
$MgS_2O_3,6H_2O$	244	100.00				

FOCK u. KLÜSS (*Ber.* **22**, (1889) 3311).

L. *Magnesiumdithionat.* $MgS_2O_6,6H_2O$. — Durch doppelte Umsetzung zwischen $MgSO_4$ und BaS_2O_6. — Undeutliche, sechsseitige Säulen, sehr bitter, luftbeständig. HEEREN (*Pogg.* **7**, (1826) 179). Isomorph mit der Mg-, Ni- und Zn-, nicht mit der Cd-Verb. TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* **66**,

[2] (1871) 18). — Triklin pinakoidal; a : b : c = 0.6997 : 1 : 1.0144; $\alpha = 89°32'$; $\beta = 118°10'$ $\gamma = 93°21'$. Prismen von b {010}, m {110} und μ {$1\bar{1}0$} mit c {001}, n {$1\bar{1}2$}, ϱ {$10\bar{1}$}, v {$11\bar{2}$}. (110) : ($1\bar{1}0$) = *63°17'; (110) : (010) = *60°56'; (010) : (001) = *91°16'; (110) : (001) = 66°18'; ($1\bar{1}0$) : (001) = *66°15'; ($10\bar{1}$) : ($1\bar{1}0$) = 50°3'; ($10\bar{1}$) : (110) = 51°26'; (001) : ($\bar{1}\bar{1}2$) = 51°7'; ($11\bar{2}$) : (110) = 66°59'; ($11\bar{2}$) : ($1\bar{1}0$) = 91°43'. TOPSÖE. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 709). — D. 1.666. TOPSÖE. — Schmilzt beim Erhitzen im Kristallwasser und hinterläßt nach dem Glühen 40.77 % HEEREN, 40.96 % TOPSÖE, $MgSO_4$; ber. 41.09 %. — Löst sich in 0.85 T. W. von 13°, HEEREN; in 0.692 T. W. von 17°, BAKER (*Chem. N.* **36**, 203; *J. B.* **1877**, 212). Lösungswärme von MgS_2O_6, $6H_2O$ in 400 Mol. H_2O: —2.96 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, 165; *Ber.* **11**, 1021; *J. B.* **1878**, 84). — Die Lsg. läßt sich ohne Zers. kochen. Die Verb. gab beim Glühen 40.775 % des angewandten Gew. an $MgSO_4$. HEEREN.

M. *Magnesiumamidosulfat.* — Sll. in Wasser. LINDBOM (*Lunds Universitets Årskrift* 13; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, (1878) 426).

N. $(NH_4)_2S,MgS,xNH_3$. *Ammoniummagnesiumsulfid-Ammoniak.* — Eine konz. Lsg. von $Mg(NO_3)_2$ in flüssigem NH_3 wird mit einer Lsg. von $(NH_4)_2S$ in flüssigem NH_3 versetzt, wobei ein Nd. entsteht; dieser wird mit flüssigem NH_3 ausgewaschen über Natronkalk getrocknet und das NH_3 bei gewöhnlicher Temp. verjagt. — Weißer, fester, fein kristallinischer Körper, der bei Zimmertemperatur NH_3 und H_2S abgibt. Frisch bereitet ist er in W. völlig löslich, nach längerem Liegen an der Luft infolge B. von $Mg(OH)_2$ nicht mehr. Der Gehalt an NH_3 ist schwankend. FRANKLIN u. KRAUS (*Am. Chem. J.* **21**, (1899) 3).

	Ber. für $(NH_4)_2S,MgS,9NH_3$.	Ber. für $(NH_4)_2S,MgS,10NH_3$	FRANKLIN u. KRAUS. Gefunden.		
Mg	14.41	13.71	13.60	14.44	13.92
S	28.82	27.42	25.70	28.19	28.37

O. *Ammoniummagnesiumsulfit.* $(NH_4)_2SO_3,3MgSO_3,18H_2O$. — Aus den gemischten Lsgg. der Komponenten. RAMMELSBERG (*Pogg.* **94**, 512; *J. B.* **1855**, 344). Kristallisiert aus der Lsg. von MgO in überschüssigem wss. $(NH_4)_2SO_3$. FOURCROY u. VAUQUELIN. Man neutralisiert eine Lsg. von $MgSO_3$ in wss. SO_2 mit NH_3, leitet nochmals SO_2 ein und neutralisiert wieder. Alsdann verdampft man im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation, filtriert, läßt kristallisieren und wäscht mit stickstoffhaltigem W. aus. HARTOG (*Compt. rend.* **104**, 1795; *J. B.* **1882**, 244). — Bildungswärme: $(NH_4)_2SO_3 + 3MgSO_3,6H_2O = (NH_4)_2SO_3,3MgSO_3,18H_2O$ —2.110 Kal.; $(NH_4)_2SO_3 + 3MgSO_4 + 18H_2O$ (fest) $= (NH_4)_2SO_3,3MgSO_3,18H_2O + 39.48$ Kal.; $(NH_4)_2SO_3 + 3MgSO_3 + 6H_2O$ (fest) $= (NH_4)_2SO_3,3MgSO_3,6H_2O + 26.18$ Kal. HARTOG. — Glänzende, fast geschmacklose, wl. Kristalle. FOURCROY u. VAUQUELIN. Monoklin. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **12**, 35; *J. B.* **1857**, 119). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.9612 : 1 : 0.8741; $\beta = 125°18'$. Beobachtete Formen: c {001}, a {100}, m {110}, n {130}, ω {$11\bar{1}$}, σ {$40\bar{3}$}, τ {$20\bar{3}$}. (110) : ($\bar{1}10$) = *64°0'; (130) : ($\bar{1}30$) = 23°32'; (001) : (110) = *72°10'; (001) : ($\bar{1}11$) = *47°10'; (001) : (100) = 54°42'; ($11\bar{1}$) : ($1\bar{1}\bar{1}$) = 81°35'; (100) : ($\bar{1}11$) : 83°3'. Deutlich spaltbar nach a. MARIGNAC. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 302). — Verliert bei 115 bis 120° zwölf Mol. H_2O: (ber. 28.74 %; gef. 28.83, 28.94 %). Zersetzt sich, ohne vorher wasserfrei zu werden, oberhalb 125°. HARTOG.

	Berechnet von HARTOG.	HARTOG.		RAMMELSBERG.	MARIGNAC.
$(NH_4)_2O$	6.93	6.83	6.86		6.93
MgO	15.95	15.79	15.85	16.14	16.00
SO_2	34.05	33.86	33.99	33.60	33.04
H_2O	43.07				
$(NH_4)_2SO_3,3MgSO_3,18H_2O$	100.00				

P. *Ammoniummagnesiumsulfat.* $(NH_4)_2SO_4,MgSO_4,6H_2O$. — Findet sich als *Cerbolit* in den Borsäurelagunen Toscanas. SCHMIDT (*Ann.* **98**, (1856) 273); BECHI (*Compt. rend.* **58**, 583; *J. B.* **1864**, 857); POPP (*Ann. Suppl.* **8**, (1872) 1). — Fällt beim Ver-

mischen der konz. Lsgg. der Komponenten in Form eines Kristallmehles aus. — Kristalle von $MgSO_4,7H_2O$ zerfallen in einer konz. Lsg. von NH_4Cl zu einem Kristallpulver und lösen sich dann; verdunstet man diese Lsg. bei gewöhnlicher Temp., so kristallisiert die Verb O); mit einer Rinde der gleichen Verb. überzieht sich NH_4Cl beim Liegen in einer konz. Lsg. von $MgSO_4$ und geht dabei nur sehr langsam in Lsg. Karsten (*Philos. der Chem. Berlin* **1843**, 101). — Durchsichtige kurze Prismen oder dicke Tafeln, isomorph mit der analogen Kaliummagnesiumverbindung und den Selenaten. Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.7400 : 1 : 0.4918; β = 107°6′. Kurz prismatische Kristalle nach p{110}, b{010}; Endflächen c{001}, q{011}, r{201}, o{111}, o′{11̄1̄}. (110) : (11̄0) = *70°32′; (110) : (001) = *76°7′; (001) : (011) = *25°11′; (2̄01) : (001) = 64°25′; (1̄11) : (001) = 44°31′; (111) : (001) = 33°29′; (111) : (11̄1) = 38°18′. Sehr vollkommen spaltbar nach r. Tutton (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1160). Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 513). D. 1.721, Thomson; 1.720, Topsöe; D. 3.9 1.717 Joule u. Playfair; 1.68 Schiff; D. des ohne Schmelzung entwässerten: 2.080 bis 2.141. Schröder (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, 291; *J. B.* **1879**, 33); D_4^{20} 1723. Tutton (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1132). — Von stechendem, bitterem Geschmack. — Die Kristalle verlieren bei 120° 25.8 bis 26.1 % H_2O; ber. für 5 Mol. 25.0 %. Rheineck (*Dingl.* **202**, (1871) 271). Bei höherem Erhitzen schmelzen sie zu einer dünnflüssigen Schmelze und zersetzen sich dann. Sie verlieren das Kristallwasser bei 132° vollständig.

100 T. W. lösen bei 13° 15.9 T. der wasserfreien Verb., nämlich 8.3 T. $(NH_4)_2SO_4$ und 7.6 T. $MgSO_4$. Mulder (*Scheikunde Verhandel. Rotterdam* **1864**, 226). — 100 T. W. lösen bei

Temp.	0°	10°	15°	20°	30°	45°	50°	55°	60°	75°	
	9.0	14.2	15.7	17.9	19.1	25.6	30.0	31.9	36.1	45.3	T. der wasserfreien

Verb. Tobler (*Ann.* **95**, 193; *J. B.* **1855**, 310). — In konz. Lsg. ist die Leitfähigkeit geringer als diejenige der Komponenten in gleicher Konzentration. Lindsay (*Am. Chem. J.* **25**, 62; *C.-B.* **1901**, I, 490). Erst in 1/200 n. Lsg. scheint völlige Spaltung in die Komponenten eingetreten zu sein. Jones u. Caldwell (*Am. Chem. J.* **25**, 349; *C.-B.* **1901**, II, 12). — Ueber Diffusion in Lsg.: Rüdorff (*Ber.* **20**, (1888) 3044; *J. B.* **1888**, 243).

			Popp. (Cerbolit).	
$2NH_3$	34	9.444	9.32	9.10
MgO	40	11.112	10.27	10.08
$2SO_3$	160	44.444	44.30	43.61
$7H_2O$	126	35	34.67	34.89
$(NH_4)_2SO_4,MgSO_4,6H_2O$	360	100.000	98.56	97.68

Außerdem 0.38 und 1.16 FeO, 0.73 und 1.04 MnO, 0.34 und Spuren CaO. Popp.

Q. *Ammoniummagnesiumthiosulfat.* $(NH_4)_2S_2O_3,MgS_2O_3,6H_2O$. — Durch Umsetzung zwischen $(NH_4)_2SO_4,MgSO_4,6H_2O$ und SrS_2O_3. Die konz. Lsg. setzt erst unter 0° sehr leicht zerfließliche Kristalle ab; sie trübt sich in der Wärme. Kessler (*Pogg.* **74**, 283; *J. B.* **1847 u. 1848**, 368); Rammelsberg (*Pogg.* **94**, (1855) 513). Die konz. Lsg. der Komponenten gibt auch bei 35° unter geringer Abscheidung von S lange, prismatische, nicht hygroskopische Kristalle, die im Vakuum über H_2SO_4 kein W. verlieren. Fock u. Klüss (*Ber.* **23**, (1890) 540). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.6422 : 1 : 0.9238; β = 105°34′. Kombination von c{001}, a{100}, ϱ{101̄}, r{101}, q{011}, t{031}, ξ{231̄}. (100) : (001) = *74°26′; (011) : (001) = *41°40′; (1̄01) : (001) = *66°6′; (011) : (100) = 78°26′; (101) : (100) = 29°27′; (1̄01) : (011) = 72°23′. Vollkommen spaltbar nach ϱ. Fock. Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 683).

	Berechnet von Fock u. Klüss.		Kessler.	Rammelsberg.	Fock u. Klüss.
$(NH_4)_2O$	52	13.27			13.09
MgO	40	10.20	9.60	11.45	10.13
$2S_2O_2$	192	48.98	48.25		48.68
$6H_2O$	108	27.55			
$(NH_4)_2S_2O_3,MgS_2O_3,6H_2O$	392.3	100.00			

Magnesium und Selen.

A. *Magnesiumselenid.* — Eine wss. Lsg. von K_2Se gibt mit Mg-Salzen einen fleischroten Nd., welcher auf Zusatz von Säuren unter Freiwerden von Se zersetzt wird und aus welchem sich beim Glühen Se entwickelt. — In W. suspendiertes $Mg(OH)_2$ löst sich beim Durchleiten von H_2Se. Berzelius.

B. *Magnesiumselenit.* a) *Normales.* $MgSeO_3$. α) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Man erhitzt die Verb. γ) mit W. auf 150°. Monoklin. Bei trockenem Erhitzen verliert es ein weiteres Mol. H_2O bereits bei 100°; verhält sich sonst wie γ). Boutzoureano (*Ann. Chim. Phys.* [6] 18, (1889) 297).

		Boutzoureano.	
MgO	21.33	21.30	21.36
SeO_2	59.47	59.32	
$2H_2O$	19.20	19.40	19.26
$MgSeO_3,2H_2O$	100.00	100.02	

β) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Behandelt man $MgCO_3$ mit wss. H_2SeO_3, so bleibt die Verb. β) ungelöst zurück. Berzelius, Muspratt (*Ann.* **70**, 275; *J. B.* **1849**, 250). — Durch Abdampfen der wss. Lsg. in der Hitze. Muspratt. — Körnig oder in kleinen, vierseitigen Tafeln oder Säulen anschießend, Berzelius; isomorph mit dem Sulfit und mit $MgCO_3,3H_2O$. Muspratt. — Wird in der Hitze unter Verlust des W. schmelzartig und greift dabei, ohne zu schmelzen oder SeO_2 zu verlieren das Glas an. Swl. in h. Wasser. Berzelius.

γ) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Auf Zusatz von Na_2SeO_3 zu einer wss. Lsg. von $MgCl_2$ erfolgt reichliche Ausscheidung dieser Verb., welche in mäßig konz. Lsgg. in sechsseitigen rhombischen Tafeln, bei stärkerer Verd. in kurzen Prismen auftritt. Nilson (*Research. on the salts of selenious acid, Upsala* 1875, 43). — Man versetzt eine Lsg. von $MgCl_2$ oder $MgSO_3$ mit einer solchen von H_2SeO_3 und darauf mit soviel Na_2CO_3, daß ein Nd. zu entstehen beginnt. Dieser vermehrt sich beim Stehen schnell und bildet 1 mm lange Tetraeder des regulären Systems, u. Mk. bald einzeln ausgebildet, bald zu mehrästigen Sternen vereinigt. — Unl. in W., l. in verd. Säuren, auch in H_2SeO_3, besonders in der Wärme. Beim Kochen mit W. verändert es sich, beim Erhitzen mit W. auf 150° geht es in α) über. Bei trockenem Erhitzen auf 100° verliert es fünf Mol. H_2O. Boutzoureano. Verlor 36.12% H_2O; ber. für 5 Mol. 34.75. Nilson. Deshalb läßt es sich vielleicht betrachten als $(HO)Mg.O.SeO_2H,5H_2O$, während die durch Erhitzen mit W. gewonnene Verb. α) als die wahre normale Verb. zu betrachten ist. Boutzoureano. Das letzte Mol. H_2O entweicht zwischen 150 und 200°; beim Erhitzen im Platintiegel hinterbleibt reines MgO. Nilson, Boutzoureano.

	Berechnet von Boutzoureano.	Boutzoureano.		Nilson (Mittel)
MgO	15.41	15.14	15.35	15.15
SeO_2	42.96	42.87		42.35
$6H_2O$	41.63	41.99	41.4	
$MgSeO_3,6H_2O$	100.00	100.00		

δ) *Mit* 7 *Mol.* H_2O. — Ein Gemenge von $MgCl_2$, NH_4Cl und NH_3 fällt aus der wss. Lsg. von H_2SeO_3 oder Alkaliselenit bei längerem Stehen die Verb. δ) als kristallinischen Nd., welcher dem $(NH_4)MgPO_4$ auch u. Mk. sehr ähnlich ist. — Verliert beim Glühen einen Teil des Se; der Rückstand enthält SeO_2 und SeO_3. Wl. in W., ll. in Essigsäure und in Mineralsäuren. Hilger u. v. Gerichten (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 132, 394).

		v. Gerichten. 1.	2.
MgO	14.38	13.91	14.47
SeO_2	40.28	40.60	40.76
$7H_2O$	45.32		
$MgSeO_3,7H_2O$	99.98		

1) Enthielt noch 0.46 % $(NH_4)_2O$, welches sich durch Auswaschen nicht entfernen ließ.

b) *Saures.* α) $MgO,2SeO_2$. 1. *Wasserfrei.* — Erhitzt man eine wss. Lsg. von a) in H_2SeO_3 auf 200°, so scheidet sich b, α) in sehr schönen, rhomboedrischen Kristallen aus, die das polarisierte Licht stark drehen. — Wasserfrei. Unl. in W., löslich in Säuren. Beim Glühen hinterbleibt MgO. Boutzoureano.

		Boutzoureano.	
MgO	15.2	14.92	
SeO_2	84.8	85.08	84.76
$MgO,2SeO_2$	100.0	100.00	

2. *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Man engt die Lsg. von a) in einem Mol. H_2SeO_3 zu einem dickflüssigen Sirup ein und läßt langsam kristallisieren. Zu sechsseitigen Pyramiden gruppierte mkr. Kristalle, seltener sechsseitige Doppelpyramiden mit Endflächen. Luftbeständig; verliert bei 100° 16.47 % H_2O; ber. für 3 Mol. 16.17. Ll. in Wasser. Nilson.

			Nilson.
MgO	40	11.98	11.85
$2SeO_2$	222	66.47	65.78
$4H_2O$	72	21.55	22.37
$MgO,2SeO_2,4H_2O$	334	100.00	100.00

β) $MgSeO_3,2H_2SeO_3$. *Wasserfrei und mit* 3 *Mol.* H_2O. — Lsgg., welche auf 1 Mol. $MgSeO_3$, 3 Mol. freie H_2SeO_3 enthalten, werden zu einem dicken Sirup eingedampft. Dieser gibt bei 60° linsenförmige Aggregate der wasserfreien Verb.; bei gewöhnlicher Temp. gibt er langsam kleine, glänzende, anscheinend rhombische Säulen des Trihydrates. Nilson.

			Nilson.
MgO	40	9.78	11.06
$3SeO_2$	333	81.42	82.09
$2H_2O$	36	8.80	
$MgSeO_3,2H_2SeO_3$	409	100.00	

			Nilson.
MgO	40	8.64	8.65
$3SeO_2$	333	71.92	72.00
$5H_2O$	90	19.44	
$MgSeO_3,2H_2SeO_3,3H_2O$	463	100.00	

Die wasserfreie Verb. enthielt vielleicht etwas der Verb. α, 1). Nilson.

C. *Magnesiumselenat.* $MgSeO_4$. a) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Gleicht in Kristallform und Löslichkeit dem analogen Sulfat. Berzelius. Die über 6° bis 8° (über 15°, Mitscherlich (*Pogg.* **11**, (1827) 327)) auftretenden Kristalle bestehen aus dem Hexahydrat; eine Verb. mit geringerem Wassergehalt wurde nicht beobachtet. — Farblose, durchsichtige, luftbeständige Kristalle, weich und leicht zerdrückbar. Völlig isomorph mit dem Sulfat. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.3853 : 1 : 1.6850; β = 98°32′. Beobachtete Formen: c{100}, m{110}, ξ{22$\bar{1}$}, y{11$\bar{2}$}, ϱ{10$\bar{1}$}, σ{20$\bar{1}$}, a{100}, o{111}. (110):($\bar{1}$10) = 72°15′; (001):($\bar{1}$01) = 55°44′; (001):($\bar{1}$10) = 84°59′; (110):(11$\bar{2}$) = *46°32′; (110):($\bar{1}$12) = 72°58′; (110):(10$\bar{1}$) = *64°22′; (10$\bar{1}$):(11$\bar{2}$) = *42°40′. Vollkommen spaltbar nach ϱ. Topsoe. Groth (*Chem. Kryst.* II, 1908, 423). — D. 1.928. Topsöe (*Selens. Salte, Kopenhagen* **1870**, 26).

b) *Mit* 7 *Mol.* H_2O. — Kristallisiert unterhalb 15°, Mitscherlich, bei etwa 4°, in zerfließlichen, undeutlichen Prismen, welche bei höherer Temp. etwas W verlieren; vielleicht isomorph mit $MgSO_4,7H_2O$. Topsöe.

D. *Ammoniummagnesiumselenat.* $(NH_4)_2SeO_4,MgSeO_4,6H_2O$. — Kristallisiert sehr leicht in großen, farblosen, luftbeständigen Säulen oder nach der Basis tafelförmigen Kristallen des monoklinen Systems, völlig isomorph mit der Kaliumverbindung und den entsprechenden Sulfaten. Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.7420 : 1 : 0.4966; β = 106°27′. Kombination von p{110}, c{001}, q{011},

ν{20̄1}, b{010}. o{1̄11}. (110):(11̄0) = *70°52′; (110):(001) = *76°40′; (011):(001) = *25°29′; (001):(2̄01) = 64°11′; (1̄11):(001) = 44°36′; (111̄):(1̄1̄1) = 49°28′; (110):(011) = 62°46′; (110):(111̄) = 88°4′. Vollkommen spaltbar nach ν. Tutton. Groth (*Chem. Kryst.* II, 1908, 543). — Die Kristalle sind hart und spröde, ohne deutliche Spaltbarkeit, ll. in Wasser. D. 2.035. Topsöe (*Selens. Salte, Kopenhagen* **1870**, 36). $D._{4^0}^{20^0}$ 2.058. Tutton. Sie verlieren ihr Kristallwasser nicht ohne Zers. und enthalten 56.51 % SeO_3; ber. 55.94 %, v. Hauer (*Ber. Wien. Akad.* **39**, 837; *J. B.* **1860**, 77); — gef. 5.48 % Mg, ber. 5.29 %. Tutton.

Magnesium und Fluor.

A. *Magnesiumfluorid.* $MgFl_2$. — Mineralisch als *Sellait* in kleinen, durchscheinenden, tetragonalen Kristallen von D. 2.972 und der Härte des Apatits. Strüver (*Jahrb. Miner.* **1869**, 370; *J. B.* **1868**, 1020). — Durch Behandeln von $MgCO_3$ mit HFl oder durch Fällen von $MgSO_4$ mit KFl als weißes, geschmackloses Pulver. Berzelius (*Pogg.* **1**, (1824) 22). Durch Schmelzen von 5 T. $MgCl_2$ mit 4 T. NaFl und 4 T. NaCl erhält man lange, sehr dünne, vierseitige Nadeln von großer Härte. Röder (*Dissert. Göttingen* **1863**, 17). Das durch Behandeln von MgO mit HFl erhaltene amorphe $MgFl_2$ liefert weder beim Erhitzen mit verd. HCl auf 250°, noch durch Verdunsten seiner (nur in sehr verd. Form darstellbaren) Lsg. in HNO_3 Kristalle; ebenso erhält man durch Ueberleiten von gasförmiger HFl über MgO nur die amorphe Form. Läßt sich jedoch beim Schmp. des Gußeisens schmelzen und erstarrt dann zu glänzenden Kristallblättchen, welche beim Umschmelzen mit Alkalichloriden größere Kristalle von der Form des Sellaits geben. Cossa (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 207). — Tetragonal. a : c = 1 : 0.6596. Kombination von m{110}, a{100}, ν{101}. (101):(100) = *56°35′; (111):(110) = 46°59′. Zwillinge nach {101}. Deutlich spaltbar nach a und m. Sella (*Atti dei Linc.* **4**, (1888) 454). Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 206). — $MgSO_4$ (1 Aeq. in 2 l) + 2KFl (1 Aeq. in 2 l) = $MgFl_2$ (gefällt) + K_2SO_4 (gelöst) —0.87 Kal. (bei 10°). — MgO (gefällt) + 2HFl (1 Aeq. in 2 l) = $MgFl_2$ (gefällt) + H_2O + 15.2 Kal. — $Mg(OH)_2$ (gefällt) + 2HFl (gasförmig) = $MgFl_2$ (fest) + $2H_2O$ (fest) + 28.4 Kal. — Mg (fest) + Fl_2 (gasförmig) = $MgFl_2$ + 67.4 Kal. Guntz (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 39). [$Mg(OH)_2$aq,2HFlaq] = 30.12 Kal. Petersen (*Z. physik. Chem.* **4**, 384; *J. B.* **1889**, 238). — D. 2.857, Cossa; D. des gefällten und geglühten 4.828. Schröder (*Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg* **1873**, 4). — Härte 6. Sowohl die künstlichen Kristalle als auch der Sellait fluoreszieren beim Erhitzen nach Bestrahlung mit Bogenlicht und leuchten dann mit violettem Licht. Cossa. — Beim Glühen mit O wird es nicht zersetzt. Schulze (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 407; *J. B.* **1880**, 231). Durch CaO wird es nicht zersetzt. Tissier (*Compt. rend.* **56**, 848; *J. B.* **1863**, 158). Ueber Anwendung in der Sodafabrikation nach Weldon vgl. *Dingl.* **182**, 228; *Wagners Jahresber.* **1866**, 127. — Mit Erdalkalisulfaten verbindet es sich zu kristallisierten, leicht schmelzbaren Verbb. Cossa. Beim Glühen mit den Sulfaten des Be oder Al gibt es die Fluoride dieser Metalle. Cossa u. Pecile (*Ber.* **10**, 1097; *J. B.* **1877**, 251). — Unl. in wss. Ammonium- und Magnesiumverbindungen. Rivot (*Traité d'anal. min., Paris* **1861**, I, 199). Unl. in überschüssiger HFl. Berzelius. Nur durch konz. H_2SO_4 zersetzbar. Cossa. Wl. in Säuren. Gay-Lussac u. Thénard. — Ein Liter W. löst bei 18° 76 mg $MgFl_2$. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* **50**, 355; *C.-B.* **1905**, I, 200). Spez. Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. bei 18°: k . 10^6 = 224. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* **44**, 197; *C.-B.* **1903**, II 275).

			Cossa.	
			Amorph.	Kristalle.
Mg	24	38.71	38.84	39.07
2Fl	38	61.29	61.16	60.93
$MgFl_2$	62	100.00	100.00	100.00

Magnesium und Chlor.

Uebersicht: A. Magnesiumchlorid. a) Basisches. α) $MgO,MgCl_2$, S. 419. — β) $5MgO, MgCl_2,13H_2O$, S. 419. — γ) $10MgO,MgCl_2,18H_2O$; S. 419. — b) Normales, $MgCl_2$, S. 420. — B. Magnesiumhypochlorit. $Mg(OCl)_2$, S. 426. — C. Magnesiumchlorat. $Mg(ClO_3)_2$, S. 426. — D. Magnesiumperchlorat, S. 427. — E. Magnesiumchlorid-Ammoniak. a) $MgCl_2,4NH_3$, S. 427. — b) $MgCl_2,6NH_3$, S. 427. — F. Ammoniummagnesiumchlorid. a) $2NH_4Cl,5MgCl_2,33H_2O$, S. 427. — b) $NH_4Cl,MgCl_2,6H_2O$, S. 428. — G. Magnesiumchlorid-Hydroxylamin. $MgCl_2, 2NH_2OH,2H_2O$, S. 428.

A. *Magnesiumchlorid.* a) *Basisches.* — Frisch gebranntes MgO erhärtet beim Anreiben mit wss. $MgCl_2$, D. 1.16 bis 1.26, (auch mit $CaCl_2$) zu einer festen, durch W. unangreifbaren Masse. Solange dieselbe noch nicht erhärtet ist, bindet sie ihr zwanzigfaches Gewicht Sand. Sorel (*Compt. rend.* **65**, 102; *J. B.* **1867**, 915). Vgl. Handbücher der techn. Chemie unter *Sorelcement.*

Thermochemisches: $MgCl_2 + MgO$: 7.72 Kal.; $MgO,MgCl_2 + 6H_2O$ (fest) entwickelt 1.68 Kal.; $MgO,MgCl_2 + 16H_2O$ entwickelt 1.58 Kal.; $MgCl_2$ (wasserfrei) $+ Mg(OH)_2 + 6H_2O$ (flüss.) entwickelt 13.7 Kal.; desgl. wenn H_2O (fest): 9.4 Kal.; desgl. wenn $16H_2O$ (flüss.): 20.7 Kal.; desgl. wenn 16 H_2O (fest): 9.3 Kal. — $MgO,MgCl_2,6H_2O$ löst sich bei 9° in 2 Mol. verd. HCl unter Entw. von 18.0 Kal.; $MgO,MgCl_2,16H_2O$ löst sich unter gleichen Umständen unter Entwicklung von 11.0 Kal. André.

α) $MgO,MgCl_2$. 1. *Wasserfrei.* — Durch Aufgießen von geschmolzenem, wasserfreiem $MgCl_2$ auf porös gebrannte Blöcke von MgO und weiteres Erhitzen. Auch kann man gepulvertes $NH_4Cl,MgCl_2$ mit $^1/_5$ seines Gewichts an MgO mischen und sodann auf 300° erhitzen; hierbei entweicht zunächst NH_3, dann etwas HCl, bis ein Oxychlorid zurückbleibt, das ein wenig mehr MgO enthält, als der Formel $MgO,MgCl_2$ entspricht. Lyte u. Tatters (*D. R.-P.* 56454 (1890); *Ber.* **24**, (1891), 509). — Statt $MgCl_2$ kann man auch ein Gemisch von $MgSO_4$ und $BaCl_2$ anwenden. Dieses liefert beim Abbinden eine M., welche aus Magnesiumoxychlorid und $BaSO_4$ besteht. Kraner (*D. R.-P.* 143933 (1902); *C.-B.* **1903**, II, 538). — Ueber Existenz einer Verb. Mg(OH)Cl vgl. unten.

2. *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Durch Trocknen der Verb. mit 16 Mol. im Vakuum. André (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 79).

	Berechnet.	André. Gefunden.	
Mg	19.76	19.41	19.75
Cl	29.22	29.50	29.68

3. *Mit* 16 *Mol.* H_2O. — Man erhitzt eine Lsg. von 400 g krist. $MgCl_2$ in 500 g H_2O zum Sieden und fügt 20 g MgO hinzu; aus dem Filtrat scheiden sich nach 24 Stunden mkr. verfilzte Nädelchen aus. Zersetzt sich leicht mit W. und Alkohol. André.

	Berechnet.	André. Gefunden.		
Mg	11.35	11.31	11.29	11.23
Cl	16.78	17.16	16.83	

β) $5MgO,MgCl_2,13H_2O$. — Ein kristallinischer Nd., welcher sich aus ammoniakalischer Lsg. von $MgCl_2$ abgeschieden hatte, zeigte nach dem Waschen mit W. anfangs diese Zus.; bei längerem Waschen hinterblieb $Mg(OH)_2$ mit 66.33 % MgO und 33.67 % H_2O. Davis (*Chem. N.* **25**, 258; *J. B.* **1872**, 239).

γ) $10MgO,MgCl_2,18H_2O$. — Erwärmt man 30 g frisch gebranntes MgO mit 1500 g wss. $MgCl_2$ bei Abschluß von CO_2 unter Schütteln auf dem Wasserbade, so verwandelt sich das MgO allmählich vollständig in nadelförmige Kristalle, welche man bis zur Entfernung des überschüssigen $MgCl_2$ mit W. wäscht. Enthält nach dem Pressen und Trocknen über Natronkalk 18 Mol. H_2O, nach dem Trocknen bei 110° 14 Mol. H_2O. CO_2

zersetzt die Verb., bei Ggw. von Feuchtigkeit, nicht aber, wenn W. gänzlich ausgeschlossen ist. KRAUSE (*Ann.* **165**, 38; *J. B.* **1873**, 257).

BENDER (*Ann.* **159**, 341; *J. B.* **1871**, 283) glaubte noch zwei Verb., $5MgO,MgCl_2$ und $9MgO,MgCl_2$ mit verschiedenem Wassergehalt dargestellt zu haben. Diese von ihm durch Zusammenreiben von MgO mit $MgCl_2,6H_2O$ erhaltenen Prodd. sind jedoch durch das CO_2 der Luft verändert und jedenfalls nur Gemenge. KRAUSE.

bei 110°		KRAUSE.	Luftrocken.		KRAUSE.
10MgO	53.55	53.35	10MgO	48.84	48.58
$MgCl_2$	12.72	12.90	$MgCl_2$	11.60	10.99
$14H_2O$	33.73	33.75	$18H_2O$	39.56	39.32
$10MgO,MgCl_2,14H_2O$	100.00	100.00	$10MgO,MgCl_2,18H_2O$	100.00	98.89

b) *Normales.* $MgCl_2$. — In Seewasser, Salzsoolen und Mineralwässern, nach SCHLÖSING (*Compt. rend.* **73**, (1871) 1326) auch in Ackererden. Mit 6 Mol. H_2O als *Bischoffit.*

Thermochemisches. — Bildungswärme der festen Verb.: $(Mg, Cl_2) = 151.01$ Kal.; der Lsg.: $(Mg, Cl_2, aq) = 186\,93$ Kal. Lösungswärme: $(MgCl_2, aq) = 35.92$ Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, 233, 402; **12**, 85, 271). Bildungswärme: $(Mg,Cl_2) = 151.01$ Kal.; $(Mg, Cl_2, aq) = 186.93$ Kal.; $(Mg, Cl_2, aq) = 35.92$ Kal.; $(Mg, Cl_2, 6\ aq) = 183,98$ Kal.; $(Mg, Cl_2, 6\ aq) = 32.97$ Kal.; $(Mg(OH)_2\ aq, 2HCl\ aq) = 27.69$ Kal.; Lösungswärme: $MgCl_2, 6H_2O$ in 400 Mol. $H_2O = 2.95$ Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 117); Lösungswärme von $MgCl_2,5H_2O$ bei 19.6°: 6.4 Kal. SABATIER (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 88; *J. B.* **1889**, 337).

α) *Wasserfrei.* I. *Darstellung.* 1. Durch Entwässern der wasserhaltigen Verb. Man nahm früher an, daß sich die Hydrate nicht ohne gleichzeitige Abgabe von HCl völlig entwässern lassen, doch ist dies bei vorsichtigem Arbeiten möglich. Man erhitzt das Hexahydrat auf 120°, jedoch nicht höher, bis es 80% seines W. verloren hat; alsdann ist es gegen höhere Tempp. viel widerstandsfähiger und kann durch stärkeres Erhitzen fast völlig entwässert werden. Besser jedoch mischt man zu geschmolzenem Hexahydrat 50% entwässerten Salzes und läßt darauf erstarren; der so erhaltene Kuchen kann auf 300 bis 400° erhitzt werden, ohne HCl zu verlieren; er wird zuletzt in einem Luftstrome getrocknet. SOLVAY u. Co. (*D. R.-P.* 51084 (1889); *Ber.* **1890**, 415, Ref.). Im Vakuum läßt sich das Salz fast völlig unzersetzt bei 175° entwässern; ältere anderslautende Angaben sind unrichtig. SALZBERGWERK NEU-STASSFURT (*D. R.-P.* 161662 (1903); *C.-B.* **1905**, II, 91). Arbeitet man weniger vorsichtig, so entweichen nicht unerhebliche Mengen HCl; diese Zers. beginnt bei 106°, BRANDES (*Br. Arch.* **12**, 195) bei 117° oder noch niedrigerer Temp., GRIMSHAW (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, 472; *J. B.* **1890**, 537). Bei 98° kann man ohne Zers. das gesamte Kristallwasser bis auf 1 Mol. entziehen; vertreibt man auch dieses letzte, so geht gleichzeitig HCl fort. DUNNINGTON u. SMITHER (*Am. Chem. J.* **19**, 227; *J. B.* **1897**, 140). Um Zers. zu vermeiden entwässert man das wasserhaltige $MgCl_2$ in einem Strome trockener HCl. SONSTADT (*Dingl.* **169**, 442; *J. B.* **1863**, 737); HEMPEL (*Ber.* **21**, (1888) 897). Auch hierbei wird einmal gebildetes MgO nur schwierig in $MgCl_2$ zurückverwandelt. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 187; *J. B.* **1859**, 5). Ein Erhitzen unter Ueberleiten von HCl ist auf die Schnelligkeit der Abgabe der ersten beiden Mol. H_2O (bei 100°) ohne Einfluß; die Abgabe des weiteren Hydratwassers oberhalb 100° wird jedoch verlangsamt bis zu einer Temp. von 130°; erhitzt man höher als 130°, so wird W. und HCl gleichzeitig abgespalten, doch ist die Abspaltung von W. bis 200° unbedeutend. GOOCH u. MC CLENAHAN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **17**, 365; *C.-B.* **1904**, I, 1637). — 2. Durch Glühen von $NH_4Cl,MgCl_2$. DÖBEREINER (*Schw.* **28**, (1820) 90). Nach LIEBIG dampft man die Lsg. gleicher Mol. NH_4Cl und $MgCl_2$ zur Trockne, trägt den Rückstand allmählich in einen glühenden Platintiegel ein und erhitzt, bis das NH_4Cl vollkommen vertrieben ist und die M. ruhig fließt. Bei Verarbeitung größerer Mengen erhitzt man, bis das NH_4Cl zu sublimieren beginnt, zerreibt die M. und erhitzt wieder, um jede Spur von W. zu entfernen; anderenfalls würde man basisches Chlorid erhalten. Auch ist es vorteilhaft, die M. nicht in kleinen Anteilen, sondern gleich im ganzen in den bedeckten Tiegel einzutragen; dieser sei entweder ein Platintiegel oder ein Thontiegel, auf dessen Boden eine Platinschale steht,

welche zur Aufnahme des geschmolzenen $MgCl_2$ dient. BUNSEN (*Ann.* **82**, 137; *J. B.* **1852**, 362). Das so dargestellte $MgCl_2$ ist häufig stickstoffhaltig. DEVILLE u. CARON. SONSTADT. Auch enthält es häufig MgO, entweder in fein verteilter, in Säuren l. Form oder als harte, kristallinische Masse. DUMAS. Auch beim Glühen eines innigen Gemenges von MgO und NH_4Cl entsteht $MgCl_2$. BERZELIUS. Desgl. durch Erhitzen von MgS (dargestellt durch Einw. von CS_2 auf MgO nach S. 399) im HCl-Gas. CURIE (*Chem. N.* **28**, 307; *J. B.* **1873**, 260). — 3. Man leitet Cl über glühendes MgO. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* **2**, 143). Die Einwirkung erfolgt ohne Erglühen und erst bei viel höherer Temp. als diejenige des Cl auf BaO oder CaO. WEBER (*Pogg.* **112**, 619; *J. B.* **1861**, 147). — 4. Man leitet Cl über ein glühendes Gemisch von MgO und Kohle, welches sich in einem geneigten Porzellanrohr befindet. Das $MgCl_2$ fließt im Rohr hinab, ohne zu verdampfen. BUSSY (*J. Chim. méd.* **6**, (1830) 142).

II. *Eigenschaften.* — Weiße, durchscheinende M., bestehend aus großen, perlglänzenden, biegsamen Kristallblättern. GAY-LUSSAC u. THÉNARD; DUMAS. — Läßt sich bei Rotglut in H destillieren und wird als farbloses, butterartiges Destillat erhalten, welches zu einer matten, aus stark glänzenden Kristallblättern bestehenden M. erstarrt. DEVILLE u. CARON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, 340; *J. B.* **1863**, 190). — Schmeckt scharf, bitter. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Leitet in geschmolzenem Zustande gut die Elektrizität. HAMPE (*Chem. Ztg.* **11**, (1887) No. 54 ff.; *Ber.* **22**, (1888) Ref., 162).

Beim Glühen in O entsteht MgO. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 407; *J. B.* **1880**, 231). Das *Gleichgewicht der Rk.* $2MgCl_2 + O_2 \rightleftharpoons 2MgO + 2Cl_2$ entspricht dem Ausdruck: $\lg^{10} Kp = -\frac{1950}{T} - 1.87 \lg^{10} T + 7.01$.

Aus den Werten $Kp = p_{Cl_2} : p_{O_2}^{1/2} = 0.25$ bei 675° und 0.18 bei 586° ergibt sich die Wärmetönung Q bei konstantem Druck und 630° zu —5.736 Kal. Diese Wärmetönung nimmt mit der Temp. ab. HABER u. FLEISCHMANN (*Z. anorg. Chem.* **51**, 336; *C.-B.* **1907**, I, 214). MOLDENHAUER (*Z. anorg. Chem.* **51**, 369; *C.-B.* **1907**, I, 215) untersuchte den Vorgang von 350° an, doch erwies sich die Geschwindigkeit der Rk. noch bei 500° als sehr klein. Die Reaktionsisotherme wurde bei 550° zu k = 17.4 bei 650° zu k = 25.3 und bei 700° zu 29.5 gefunden. Hieraus wurden Schlüsse auf die Wärmetönungen gezogen, welche bei 600° zu —5.6, bei Zimmertemperatur zu —7.4 Kal. gefunden wurde. Die Gleichgewichtslage wurde auch für tiefere Tempp. berechnet, wobei sich ergab, daß die Verwirklichung obiger Gleichung von rechts nach links schwierig ist, da sich Geschwindigkeit der Rk. und Gleichgewicht entgegenarbeiten. Sind bei 750° 7% Cl vorhanden, so ist bereits das Cl wirkungslos. Bei 750° kann sich die Rk., wie bereits SOLVAY angab, wahrscheinlich zu 50% vollziehen, während die von LUNGE angegebene Temp. von 450° hierzu nicht ausreicht. MOLDENHAUER.

Reaktion $MgCl_2 + H_2O \rightleftharpoons MgO + 2HCl$: $MgCl_2$ erhitzt sich stark bei Zugabe von H_2O. DÖBEREINER. — Bei 475° befindet sich eine Verb. Mg(OH)Cl mit HCl und H_2O im Gleichgewicht; die Annahme einer solchen Verb. rechtfertigt sich daraus, daß sowohl MgO als auch $MgCl_2$ bei dieser Temp. nur wasserfrei vorkommen. Die gleiche Verb. neben $MgCl_2$ existiert bei 400 und 350°, sie zersetzt sich zwischen 500 und 510°. Demnach existiert zwischen 350 und 505° das Gleichgewicht $MgCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)Cl + HCl$, oberhalb 505° aber dasjenige $MgCl + H_2O \rightleftharpoons MgO + 2HCl$, welch letzteres sich jedoch auch oberhalb 300° verwirklichen läßt. Die Konstanten ergaben sich zu $k_{400} = 1.64$; $k_{500} = 1.91$; die Wärmetönung beträgt bei 450° 5.10 Kal., bei 650° —22.0 Kal. MOLDENHAUER (*Z. anorg. Chem.* **51**, 369; *C.-B.* **1907**, I, 215). Hierzu auch HABER (*Z. anorg. Chem.* **52**, 127; *C.-B.* **1907**, 449). — Ueber das Verhalten des $MgCl_2$ im Dampfkessel: OST (*Chem. Ztg.* **26**, 819; *C.-B.* **1902**, II, 968). FELD (*Chem. Ztg.* **26**, 1099; *C.-B.* **1902**, II, 1529). TREUMANN (*Z. öffentl. Chem.* **8**, 439; *C.-B.* **1903**, I, 206). KOSMANN (*Chem. Ztg.* **26**, (1902) 1176; *C.-B.* **1903**, I, 260). OST (*Chem. Ztg.* **27**, 87; *C.-B.* **1903**, I, 606).

Beim Glühen mit $KClO_3$ wird $MgCl_2$ zersetzt. DÖBEREINER (*Arch. Pharm.* [2] **13**, (1838) 155). Gibt Doppelverbindungen mit Metallchloriden; auch mit $POCl_3$. Wird von Piperidin nicht verändert. FERCHLAND (*Z. anorg. Chem.* **15**, 1; *J. B.* **1897**, 713).

	Berechnet von	Kraut.	Wenzel.	Marcel.	Dumas.
Mg	24	25.29	25.80	26.39	25.74
2Cl	70.9	74.71	74.20	73.61	74.26
$MgCl_2$	94.9	100.00	100.00	100.00	100.00

β) *Wasserhaltig.* 1. *Existenzverhältnisse der Hydrate.* — Die Existenz des Hexa- und Tetrahydrates geht aus der Untersuchung der Dampfspannung beim Entwässern hervor. Lescoeur (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 78; *J. B.* **1894**, 92); vgl. auch Müller-Erzbach (*Wied. Ann.* 27, (1886) 626). — Bei der kryohydratischen Temp. —33.6° befinden sich Eis und $MgCl_2,12H_2O$ im Gleichgewicht nach: $MgCl_2,12H_2O + 8.3H_2O$ (Eis) $\gtrless$ ($MgCl_2,20.3H_2O$). — Der Gleichgewichtspunkt zwischen $MgCl_2,12H_2O$ einerseits, $MgCl_2,8H_2O$ andererseits und gesättigter Lsg. liegt bei —16.7°, wobei Gleichgewicht nach $MgCl_2,12H_2O + 0.26MgCl_2,8H_2O \gtrless 1.26(MgCl_2,11.17H_2O)$ vorhanden ist. — $MgCl_2,8H_2O$ verwandelt sich in $MgCl_2,6H_2O$ bei —3.4° (—9.8°, Bogorodsky (*J. russ. phys. Ges.* **30**, 735; *C.-B.* **1899**, I, 246)) wobei Gleichgewicht besteht nach: $MgCl_2,8H_2O \gtrless 0.5MgCl_2,6H_2O + 0.5(MgCl_2,10H_2O)$. Der Gleichgewichtspunkt zwischen Hexahydrat einerseits, Tetrahydrat und gesättigter Lsg. andererseits liegt bei 116.67°; das Gleichgewicht besteht nach: $MgCl_2,6H_2O \gtrless 0.083(MgCl_2,4H_2O) + 0.917(MgCl_2,6.18H_2O)$. — Der Gleichgewichtspunkt zwischen Tetrahydrat einerseits, Dihydrat und gesättigter Lsg. andererseits liegt bei 181 bis 182°; das Gleichgewicht besteht nach: $MgCl_2,4H_2O \gtrless 0.1(MgCl_2,2H_2O) + 0.9(MgCl_2,4.2H_2O)$. Van't Hoff u. Meyerhoffer (*Ber. Berl. Akad.* **1897**, 139). — Bei 25° enthält die wss. Lsg. 36.2 % $MgCl_2$, d. h. 108 Mol. $MgCl_2$ auf 1000 Mol. H_2O. Löwenherz (*Z. physik. Chem.* **13**, (1894) 479). Sind gleichzeitig $MgSO_4,6H_2O$ und $MgCl_2,6H_2O$ Bodenkörper, so enthält die Lsg. bei 25° in 1000 Mol. H_2O 104 Mol. $MgCl_2$ und 14 Mol. $MgSO_4$. Liegen aber $MgSO_4,7H_2O$ und $MgSO_4,6H_2O$ am Boden, so läßt sich dies bei 25° erreichen, wenn die Lsg. auf 1000 Mol. H_2O 15 Mol. $MgSO_4$ und 73 Mol. $MgCl_2$ enthält. Löwenherz. — Ueber das Vorhandensein von Hydraten in verschieden konz. Lsgg., berechnet unter Zuhilfenahme der Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigung und Dichte: Jones u. Basset (*Am. Chem. J.* **33**, 534; *C.-B.* **1905**, II, 194).

2. *Mit 2 Mol.* H_2O. — 1. Man sättigt eine durch W. gekühlte konz. Lsg. von $MgCl_2$ mit gasförmiger HCl. — 2. Man trägt in konz. HCl wasserfreies $MgCl_2$ ein; die hierbei auftretende Erhitzung ist so zu mäßigen, daß keine Entwicklung von gasförmiger HCl vor sich geht. — Dünne, weiße, sehr zerfließliche Blättchen, die sich auf Thon nur schwierig von der Mutterlauge trennen lassen. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 560). — Die Dampfspannung beträgt 0.0013 von derjenigen des Wassers. Müller-Erzbach (*Wied. Ann.* **27**, 623; *Ber.* **19**, 127; *J. B.* **1886**, 145).

		Ditte.
$MgCl_2$	72.52	71.75
H_2O	27.48	28.29
$MgCl_2,2H_2O$	100.00	100.00

3. *Mit 4 Mol.* H_2O. — Durch Einleiten von HCl in die Lsg. Lescoeur. Vgl. jedoch 2). Durch Verwittern des Hexahydrats. Sabatier (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, 546; *Ref. Ber.* 28, (1895) 48). — Durch Trocknen des Hexahydrats bei 100° bis zur annähernden Gewichtskonstanz. Van't Hoff u. Meyerhoffer (*Ber. Berl. Akad.* **1897**, 71). — Man entwässert die Schmelze des Hexahydrats bei 130° durch einen Luftstrom, bis sie etwa die Zus. $MgCl_2,5H_2O$ hat, kühlt langsam bis 117° ab und läßt die Mutterlauge unter Erwärmung auf etwa 150° abfließen. Van't Hoff u. Meyerhoffer.

4. *Mit 6 Mol.* H_2O. — Technische Darst. vgl. S. 364 ff. — Kristallisiert auch aus den letzten Mutterlaugen von der Darst. des KCl aus Staßfurter

Abraumsalzen nach dem Eindampfen auf 40° Bé beim Erkalten und wird dann von der dickflüssigen, gelbbraunen, bromhaltigen Mutterlauge getrennt. Nach dem Schmelzen, wobei es teilweise Entwässerung erleidet, wird es in den Handel gebracht. MICHELS (*Z. Ver. deutscher Ingen.* **12**, 320; *Wagners Jahresber.* **1868**, 307). Findet sich in Staßfurt auch als *Bischoffit.* Als solcher kommt er nicht an denjenigen Stellen vor, an welchen man ihn nach VAN'T HOFF's Versuchen erwarten sollte. Er ist daselbst vielleicht durch eine Umwandlung von Carnallit durch Druck entstanden. PRZIBYLLA (*C.-B. für Miner. u. Geol.* **1904**, 234; *C.-B.* **1904**, 1668). — Lang prismatische Kristalle. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.348 : 1 : 0.818; β = 96°39'. Wegen der großen Zerfließlichkeit nur angenäherte Messungen. Kombination von a{100}, b{110}, o{111}, x{221}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *67°0'; (111) : (100) = *60°40'; (111) : (110) = *42°40'; (221) : (2$\bar{2}$1) = 89°13'; (100) : (110) = 53°18. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **9**, (1856) 3). GROTH (*Chem. Kryst.* I, **1906**, 247). — D. 1.558. FILHOL. D^{-188}.: 1.6039. Mittlerer Ausdehnungskoeffizient zwischen —188 und +17°: $1072 \cdot 10^{-7}$. DEWAR (*Chem. N.* **91**, 216; *C.-B.* **1905**, I, 1639). — Phosphoresziert in Röntgen- und Becquerelstrahlen. BARY (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). — Schmeckt bitter und scharf. Die Kristalle fangen bei 106° an HCl zu verlieren, kommen bei 112° teilweise, bei 119° vollständig in Fluß, BRANDES (*Br. Arch.* **12**, 195), und verwandeln sich unter Verlust von W. und HCl in ein Gemenge von MgO mit geringen Mengen von $MgCl_2$. H. DAVY. Ueber die Entwässerung vgl. besonders auch bei α), S. 420. Daselbst auch über das Verhalten beim Erhitzen mit NH_4Cl und Alkalichloriden. — Die Schmelzpunktserniedrigung, welche das Hexahydrat durch den Zusatz von Fremdsalzen erleidet, entspricht der vorausberechneten vollkommen. Dieselbe ist anormal bei Zusatz von K_2SO_4, infolge Ausscheidung von Kieserit, ferner bei Zusatz von $MgBr_2,6H_2O$, wohl infolge des Ausfallens isomorpher Gemische von Chlorid und Bromid. VAN'T HOFF u. DAWSON (*Z. physik. Chem.* **22**, 598; *J. B.* **1897**, 154). — Zerfließt an der Luft. Die Dampfspannung beträgt 0.012 bis 0.016 von derjenigen des reinen Wassers und bleibt beim Entwässern konstant, bis die Zus. $MgCl_2,2H_2O$ erreicht ist. MÜLLER-ERZBACH; vgl. auch oben.

	Berechnet von KRAUT.		GRAHAM.	MURRAY.	MARIGNAC.
MgO	40	19.71		21.3	19.85
2HCl	72.9	35.93	34.43		
$5H_2O$	90	44.36			
$MgCl_2,6H_2O$	202.9	100.00			

5. *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — Bildet sich in Form weißer Kristalldrusen, wenn die gesättigte Lsg. von $MgCl_2,6H_2O$ in Berührung mit festem Salz bei —15 bis —20° stark gerührt wird. VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER (*Ber. Berl. Akad.* **1897**, 137). — Man kühlt eine Lsg. von $MgCl_2$ in 10 Mol. H_2O auf —20° ab und läßt die vollständig erstarrte M. sich wieder etwas erwärmen. Das sich hierbei bildende, grobkristallinische Pulver nimmt bei —10 bis —12° in der ursprünglichen Lsg. die Form dicker Täfelchen an. Dieselben zersetzen sich bei —9.8°, während VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER einen Zers.-Punkt von —3.4° angeben. BOGORODSKY. — Ueber die Löslichkeitskurve vgl. unter δ), über das Existenzgebiet vgl. S. 422.

			BOGORODSKY.	
$MgCl_2$	95.28	39.82	38.71	38.93
$8H_2O$	144.00	60.18	61.29	61.07
$MgCl_2,8H_2O$	239.28	100.00	100.00	100.00

6. *Mit* 12 *Mol.* H_2O. — Man kühlt Lsgg., welche mehr als 12 und weniger als 20 Mol. H_2O auf 1 Mol. $MgCl_2$ enthalten, unter gleichzeitigem Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe, auf —30 bis —35° ab, oder setzt eine auf —20° abgekühlte Lsg. von 1 Mol. $MgCl_2$ in 12 Mol. H_2O lokaler Unterkühlung aus, etwa, indem man ein Stückchen festes CO_2 einträgt. Schmilzt bei 16.7° zu einer klaren Flüssigkeit. VAN'T HOFF u.

MEYERHOFFER (*Ber. Berl. Akad.* 1897, 138). — Man kühlt eine Lsg. von 1 Mol. $MgCl_2$ in 10 Mol. H_2O auf —20° ab und impft mit der so erhaltenen M. eine Lsg. von 1 Mol. $MgCl_2$ in 12 Mol. H_2O unterhalb —16°. Schmilzt bei —16° unter starker Wärmeabsorption. Ist auffälligerweise leichter, als seine Schmelze und vermag sich auch aus Lsgg. auszuscheiden, welche weniger als 12 Mol. H_2O auf ein Mol. $MgCl_2$ enthalten. BOGORODSKY.

			BOGORODSKY.	
$MgCl_2$	95.28	30.61	30.15	30.14
$12H_2O$	216.00	69.39	69.85	69.86
$MgCl_2,12H_2O$	311.28	100.00	100.00	100.00

γ) *Mit Kristallalkohol.* 1. *Mit* 6 *Mol.* $CH_3.OH$. — Man löst wasserfreies $MgCl_2$ in $CH_3.OH$ und läßt kristallisieren. Wenn während der Lsg. nicht zu starke Erwärmung vermieden wird, so tritt Zers. ein unter B. von CH_3Cl und MgO. — In Blättern kristallisierende, fettglänzende, weiche, sehr zerfließliche Masse. SIMON (*J. prakt. Chem.* [2] **20**, (1879) 375).

	Berechnet.	SIMON. Gefunden.	
Mg	8.36	8.30	8.16
Cl	24.73	23.92	23.97

2. *Mit* 6 *Mol.* $C_2H_5.OH$. — Wird dargestellt wie das vorige; gegen Erwärmung weniger empfindlich. Kristallisiert beim Erkalten in fettglänzenden Kristallaggregaten, ll. in W., an der Luft schnell zerfließlich. Zeigt, auf W. gebracht, kreisende Bewegung. SIMON.

	Berechnet.	SIMON. Gefunden.	
Mg	6.46	6.38	6.36
Cl	19.13	19.04	18.68

δ) *Wässrige Lösung.* 1. *Löslichkeit.* — Die wss. Lsg. enthält in 100 Mol. H_2O (18):

bei Temp.:	0° [1]	15° [2]	25° [3]	25° [4]	40° [3]	60° [3]	67.5° [5]	68.5° [5]	68.7° [5]
Mol. $MgCl_2$ (95.4):	9.85	10.16	10.93	10.8	11.43	12.09	11.58	11.92	11.71

bei Temp.:	79.5° [5]	79.95° [5]	80° [3]	116.67° [5]	152.6° [5]	181—182° [5]	186° [5]
Mol. $MgCl_2$:	12.28	12.39	12.42	16.2	18.24	23.8	24.1—24.4

[1]) ENGEL (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, (1887) 318); [2]) COMEY (*Chemical Solubilities* **1896**); [3]) CLAESSEN (*Landolt-Börnstein Tab.*, 190); [4]) LÖWENHERZ (*Z. physik. Chem.* **13**, (1894) 479); [5]) VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER (*Ber. Berl. Akad.* **1897**, 73). Löst sich in 0.6 T. k., in 0.273 T. h. Wasser. CASASECA (*Compt. rend.* **37**, 350; *J. B.* **1853**, 339).

Da $MgCl_2,12H_2O$ ohne B. eines wasserärmeren Salzes zu einer klaren Fl. schmilzt, so treffen beim Schmp. die Löslichkeitskurve der Verb. in H_2O und eine zweite Löslichkeitskurve, welche durch gleichzeitige Ggw. von überschüssigem $MgCl_2$ entsteht, zusammen. In dem wasserreicheren Ast, der wahren Lsg. in W., sind vorhanden auf 100 Mol. H_2O bei

Temp.:	—33.6°	—22.4°	—18.9°	—18.7°	—16.3° (Schmp.)
Mol. $MgCl_2$:	4.94	6.4	7.14	7.17	8.33 (= $MgCl_2,12H_2O$)

In dem wasserärmeren Ast enthalten 100 Mol. H_2O bei

Temp.:	(—16.3 (Schmp.)	16.35	16.42	16.5
Mol. $MgCl_2$:	8.33 (= $MgCl_2,12H_2O$)	8.42	8.53	8.64

Die Löslichkeitskurve des Oktohydrats beginnt bei —16.7°; bei —14.5° enthalten 100 Mol. H_2O 9.18 Mol. $MgCl_2$ als Oktohydrat, bei —3.4° 10 Mol. $MgCl_2$; vgl. jedoch bei diesem Hydrat. VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER (*Ber. Berl. Akad.* 1897, 138).

Dichte: D.[15] nach GERLACH (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 281):

% $MgCl_2$	D.[15]	% $MgCl_2$	D.[15]	% $MgCl_2$	D.[15]	% $MgCl_2$	D.[15]
1	1.0084	10	1.0859	19	1.1686	28	1.2586
2	1.0169	11	1.0949	20	1.1780	29	1.2690
3	1.0253	12	1.1040	21	1.1879	30	1.2794
4	1.0338	13	1.1130	22	1.1977	31	1.2903
5	1.0422	14	1.1220	23	1.2076	32	1.3012
6	1.0510	15	1.1311	24	1.2175	33	1.3121
7	1.0597	16	1.1404	25	1.2274	34	1.3230
8	1.0684	17	1.1498	26	1.2378	35	1.3340
9	1.0772	18	1.1592	27	1.2482		

D. der wss. Lsg. von $MgCl_2$ nach BARNES u. SCOTT (*J. Phys. Chem.* 2, 536; *J. B.* **1898**, 59):

D.[20·1]:	1.2569	1.1735	1.0833	1.0473	1.0240
bei Gehalt von Gew.-% $MgCl_2$:	28.83	20.31	10.185	5.919	3.903

Lsgg. mit:	6.7158	9.9506	13.8111	20.0004 g $MgCl_2$ in 100 ccm Lsg.
zeigen D.[0]:	1.0591	1.0845	1.1106	1.1605.

Zwischen dem Gehalt (p) und der D. (d) gilt die Beziehung: $d_0 = 1 + \alpha p + \beta p^2$, worin $\alpha = 9.1729 \times 10^{-3}$ und $\beta = 5.507 \times 10^{-5}$ ist. Zwischen der D. d bei t^0 und der D. d_0 bei 0^0 besteht die Beziehung: $d_t = d_0 (1 - at - bt^2)$, worin a mit steigender Konzentration zunimmt, b abnimmt. Die Ausdehnungskurven der verschieden konz. Lsgg. schneiden sich ungefähr in einem Punkte bei 60°; unterhalb desselben ist die Ausdehnung der konzentrierteren, oberhalb diejenige der verdünnteren Lsgg. stärker. BREMER (*Arch. néerland.* [2] **6**, 455; *C.-B.* **1902**, I, 293; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **21**, 59). — Das Vol. der Lsg. in 50 T. W. wird bei Tempp. zwischen 0 und 60° ausgedrückt durch die Gleichung: $v_t = 1 + 0.0001394\,t + 0.000002892\,t^2$. TSCHERNAJ (*J. Chem. Soc.* 58, 318; *J. B.* **1890**, 206). — Die Kontraktion in ccm bei der Lsg. in W. beträgt 0.290 — [0.408/(1.645 + angew. ccm H_2O)]. POLLOK (*Wied. Ann. Beibl.* **12**, 168; *J. B.* **1888**, 229). — D. der Lsg. von 1 Mol. $MgCl_2$ in 100 Mol. H_2O bei 15 bis 20°: 1.043. MENDELEJEFF (*J. russ. phys. Ges.* [1] **1884**, 184; *Ber.* **17**, Ref. 156; *J. B.* **1884**, 117). — D.[15] der bei 0° gesättigten Lsg. 1.3619. ENGEL (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 318; *J. B.* **1887**, 183). — Weitere Tabellen über die D. bei KREMERS (*Pogg.* **104**, 33; **105**, 368; *J. B.* **1858**, 41); SCHIFF (*Ann.* **108**, 326; **110**, (1859) 72); OUDEMANS (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 419).

2. *Andere Eigenschaften.* — Der *Gefrierpunkt* einer Lsg. von

Normalität:	0.0508	0.1525	0.2541	0.5082	0.6099
liegt bei Temp.:	—0.280°	—0.771°	—1.335°	—2.762°	—3.472°.

JONES (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 89).

Liegt der Gefrierpunkt von W. bei	0°	—7.65°	—13.65°	—33.6°
so enthält dasselbe auf 100 Mol. H_2O Mol. $MgCl_2$:	0	2.03	2.85	4.94

VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER (*Ber. Berl. Akad.* **1897**, 140). — Δ/m in 2.32 n.Lsg. = 11.60. JONES u. GETMAN (*Z. physik. Chem.* **49**, 385; *C.-B.* **1904**, II, 1088). — Ueber den *Sdp.* wss. und alkoholischer Lsg.: SKINNER (*J. Chem. Soc.* **61**, 339; *J. B.* **1892**, 228).

Die Lsg. von 1 Mol. $MgCl_2$ in:	15	25	50	100	200 Mol. H_2O
zeigt bei 22.52° die *spez. Wärme*:	0.6824	0.7716	0.8665	0.9235	0.9594
und die Mol.-Wärme:	249.4	421	862	1750	3545

MARIGNAC (*N. Arch. phys. nat.* 55, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, 410; *J. B.* **1876**, 68). — Das *Wärmeleitungsvermögen* der Lsg. nimmt mit Mehrgehalt von je einem % $MgCl_2$ regelmäßig um 488:10[5] ab. JÄGER (*Ber. Wien. Akad.* (IIa) **99**, 245; *J. B.* **1890**, 261). — Die *Spannung* der gesättigten Lsg. ist gleich 0.27 derjenigen des reinen Wassers. MÜLLER-ERZBACH (*Wied. Ann.* **27**, 623; *Ber.* **19**, 127; *J. B.* **1886**, 145). — Ueber *Dispersion* der Lsg.: BARBIER u. ROUX (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 255, 419, 424; **4**, 9, 614, 620; *J. B.* **1890**, 391). *Molekular-*

refraktion und Dispersion sehr verd. Lsgg.: DIJKEN (*Z. physik. Chem.* **24**, 81; *J. B.* **1897**, 221). — Bei 18° zeigt eine Lsg. von

Gew.-% $MgCl_2$	5	10	20	30	34
spez. Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^4$	683	1128	1402	1061	768
und *Aeq.-Leitfähigkeit* Λ:	62.4	49.5	28.37	13.18	8.14

Bei 25° zeigt eine Lsg. von

Gramm-Aeq. im Liter:	32	64	128	256	512	1024
Aeq.-Leitfähigkeit Λ:	108.2	113.5	118.0	121.6	124.6	127.4

KOHLRAUSCH u. HOLBORN (*Leitfähigk. der Elektrolyte, Leipzig* **1898**). — Ueber Leitfähigkeit in wss. Lsg. vgl. auch ARRHENIUS (*Sur la Conduct., Stockholm* **1884**; *J. B.* **1885**, 260). — Ueber den Temp.-Koeffizienten der Leitfähigkeit in wss. Lsg.: JONES u. WEST (*Am. Chem. J.* **34**, (1905) 357; *C.-B.* **1906**, I, 4). Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zwischen 25° und 30° bei v = 2: 2.55; bei v = 1024: 4.59. JONES (*Am. Chem. J.* **35**, 445; *C.-B.* **1906**, I, 1813). — Ueber die Dissoziation in wss. Lsg.: KÜMMEL (*Z. Elektrochem.* **11**, 94; *C.-B.* **1905**, I, 712); DRUCKER (*Z. Elektrochem.* **11**, 211; *C.-B.* **1905**, I, 1294). — Elektrolytische Dissoziationswärme in 0.1 n.Lsg. bei 35°: —651 cal. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **9**, 339; *J. B.* **1892**, 340).

Beim Einleiten von gasförmiger HCl wird die Lsg. nicht gefällt. MARGUERITTE (*Compt. rend.* **43**, 50; *J. B.* **1856**, 113). Für die Fällung von $MgCl_2$ durch HCl aus wss. Lsg. gilt dieselbe Gesetzmäßigkeit, wie für NaCl (vgl. Bd. II, 1, 361). ENGEL (*Compt. rend.* **104**, (1887) 506; *Bull. soc. chim.* [2] **47**, (1887) 497). Konz. HCl von 33.7 % HCl löst bei 12° 6.3 % $MgCl_2$. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 561). — Löslich in fünf T. Alkohol, D. 0.90, in zwei T. Alkohol, D. 0.871.

324 T. wss. Lsg. von $MgCl_2$ von 34.1° vermögen bei 19° 1 T. $CaSO_4,2H_2O$ zu lösen. KARSTEN, Salinenkunde 2.304. 1 l einer zu $^1/_9$ gesättigten wss. Lsg. von $MgCl_2$ nimmt bei 13.5° 6.83 g $CaSO_4.2H_2O$ auf. HAVER-DROEZE (*Ber.* **10**, (1877) 337).

B. *Magnesiumhypochlorit.* $Mg(OCl)_2$. — 1. Durch Auflösen von Mg in wss. HOCl entsteht eine ziemlich beständige Lsg. von $Mg(OCl)_2$. WHITE (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, 132; *C.-B.* **1903**, I, 688). — 2. Durch Auflösen von MgO in wss. HOCl erhält man eine bleichende Fl., welche bei Ggw. eines Ueberschusses von HOCl allmählich unter Entwicklung von O und geringer Mengen Cl in eine Lsg. von $MgCl_2$ und $Mg(ClO_3)_2$ zersetzt wird. Bei Ggw. eines Ueberschusses von MgO findet die Zers. beim Verdunsten im Vakuum gleichfalls statt. BALARD. — 3. Im Gemisch mit $MgCl_2$ erhält man $Mg(OCl)_2$ durch Einleiten von Cl in eine wss. Suspension von MgO. Diese Lsg. zeigt noch nach viertelstündigem Kochen Bleichkraft. GROUVELLE. Arbeitet man bei 0°, so entsteht, ebenso wie bei der Einw. auf trockenes $Mg(OH)_2$, keine dem Chlorkalk ähnliche Verb., sondern nur Chlorid und Hypochlorit; auch bei 15° überwiegt noch diese Rk., während bei 70° fast nur Chlorat gebildet wird. Auch beim Erwärmen in der Fl. geht das Hypochlorit leicht in Chlorat über. LUNGE und LANDOLT (*Dingl.* **259**, 47; *J. B.* **1886**, 2180). Beim Behandeln von wss. Chlorkalk mit $MgSO_4$ erhält man gleichfalls eine Lsg. von $Mg(OCl)_2$. BOLLEY u. JOKISCH (*Dingl.* **182**, 79; *J. B.* **1866**, 855). — Die weiße Substanz, welche bei der Elektrolyse ruhender Lsgg. von $MgCl_2$ an der Kathode auftritt, ist eine dem $Mg(OCl)_2$ ähnliche Verb., unterscheidet sich aber von diesem durch seine Unlöslichkeit und Beständigkeit. Bei der Elektrolyse von $MgBr_2$ oder MgJ_2 entstehen ähnliche Substanzen. CROSS u. BEVAN (*Chem. N.* **58**, (1888) 240; *C.-B.* **1889**, I, 8).

C. *Magnesiumchlorat.* $Mg(ClO_3)_2$. — Man fügt so lange $MgSiFl_6$ zu der sd. wss. Lsg. von $KClO_3$ als noch ein Nd. entsteht und filtriert. BERZELIUS. — Oder man zersetzt $Ba(ClO_3)_2$ mit $MgSO_4$. WÄCHTER (*J. prakt. Chem.* **30**, 325; *Berz. J. B.* **24**, 165). — Darst. auch nach dem Verf. von MOORE wie $Ca(ClO_3)_2$, vgl. S. 274.

α) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Das Tetrahydrat schmilzt bei 65° z. T. unter Hinterlassung von Dihydrat. Auf Thon über H_2SO_4 bei 70° zu trocknen. Beginnt bei 80° sich langsam zu zersetzen unter Auftreten basischer Salze, so daß es nicht gelingt, wasserfreies $Mg(ClO_3)_2$ darzustellen. MEUSSER (*Ber.* **35**, (1902) 1415).

		MEUSSER.
$Mg(ClO_3)_2$	84.17	85.03
$2H_2O$	15.83	14.97
$Mg(ClO_3)_2,2H_2O$	100.00	100.00

β) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Man schmilzt das Hexahydrat bei 35°, wobei

es sich unter Hinterlassung von Tetrahydrat nur z. T. verflüssigt. Sehr hygroskopische Rhomboeder. Gehen bei 65° in Dihydrat über. MEUSSER.

		MEUSSER.
$Mg(ClO_3)_2$	72.66	71.93
$4H_2O$	27.34	28.07
$Mg(ClO_3)_2,4H_2O$	100.00	100.00

γ) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Man verdunstet die wss. Lsg. über konz. H_2SO_4. Blättrige, sehr zerfließliche Kristallmasse, die bei 40°, WÄCHTER, 35°, MEUSSER, schmilzt, bei etwa 120° H_2O, O und Cl abgibt und einen Rückstand von MgO hinterläßt, welcher bei langsamem Erhitzen auch $MgCl_2$ enthält. — Sll. in Alkohol, WÄCHTER. Löslich in Aceton, EIDMANN (*Dissert., Giessen* 1899; *C.-B.* 1899, II, 1014).

	Berechnet von MEUSSER.	WÄCHTER.	MEUSSER.
MgO	13.38	13.77	} 63.39
Cl_2O_5	50.55		
$6H_2O$	36.07	35.98	36.61
$Mg(ClO_3)_2,6H_2O$	100.00		100.00

δ) *Wässrige Lösung.* — *Löslichkeit von* $Mg(ClO_3)_2$ *in W. nach* MEUSSER:

Hydratform.	Temp.	% $Mg(ClO_3)_2$ in Lsg.	Mol. Salz auf 100 Mol. W.
$Mg(ClO_3)_2,6H_2O$	—18°	51.64	10.05
	0	53.27	10.73
	18	56.50	12.22
	29	60.23	14.25
	35	63.65	16.48
$Mg(ClO_3)_2,4H_2O$	42	63.82	16.60
	65.5	69.12	20.08
$Mg(ClO_3)_2,2H_2O$	39.5	65.37	17.76
	61	69.46	21.40
	68	70.69	22.69
	93	(73.71)	(26.38)
Abscheidung von Eis aus Chloratlösung:			
	—12°	26.35	3.36
	—8	22.24	2.69

Bei 18° enthält die gesättigte wss. Lsg. auf 100 g H_2O 128.6 g $Mg(ClO_3)_2$, d. h. auf 1 Mol. $Mg(ClO_3)_2$ 8.2 Mol. W. oder 56.3% $Mg(ClO_3)_2$; sie besitzt D. 1.594. MYLIUS u. FUNK (*Ber.* 30, (1897) 1718).

D. *Magnesiumperchlorat.* — Lange Säulen; zerfließlich. Löslich in Alkohol. SERULLAS.

E. *Magnesiumchlorid-Ammoniak.* a) $MgCl_2,4NH_3$. — $MgCl_2$, welches sich in einem Porzellanschiffchen befindet, verflüchtigt sich im Strom von NH_3 bei Silberschmelzhitze bis auf einen geringen Rückstand von MgO und verdichtet sich im kälteren Teil des Rohres in Form von $MgCl_2,4NH_3$. — Weiß, locker, mehlig. Zersetzt sich schnell unter Verlust von NH_3, scheint aber in einer Atmosphäre von NH_3 sublimierbar zu sein. W. S. CLARK (*Ann.* 78, 369; *J. B.* 1851, 339).

		CLARK.
Mg	14.7	15.85
Cl	43.5	45.34
NH_3	41.7	38.81
$MgCl_2,4NH_3$	99.9	100.00

b) $MgCl_2,6NH_3$. — Analog den Calciumchlorid-Ammoniaken, vgl. S. 275. ISAMBERT (*Compt. rend.* 66, 1259; *J. B.* 1868, 182). Dissoziationswärme in $MgCl_2,2NH_3$ und $4NH_3$ bei 142°: 13.07 Kal. MATIGNON (*Compt. rend.* 128, (1899) 103).

F. *Ammoniummagnesiumchlorid.* a) $2(NH_4)Cl,5MgCl_2,33H_2O$. — Darst. nicht beschrieben. Gut kristallisiert. Enthielt 4.36% Stickstoff in Form von NH_3. BERTHELOT u. ANDRÉ (*Ann. Chim. Phys.* [6] 11, (1887) 306).

b) $NH_4Cl,MgCl_2,6H_2O$. — 1. Kristallisiert aus den gemischten Lsgg. der Komponenten, FOURCROY (*Ann. Chim.* 2, (1789) 278), und läßt sich durch Umkristallisieren reinigen. v. HAUER (*J. prakt. Chem.* **63**, 434; *J. B.* **1854**, 326). — 2. Man fällt eine Lsg. von $MgCl_2$ mit überschüssigem NH_3 und verdunstet das Filtrat. PFAFF. HAUTZ (*Ann.* **66**, 280; *J. B.* **1847** u. **1848**, 392) erhielt die Verb. nach 2), nicht aber nach 1). — 3. MgO löst sich beim Schütteln mit k. wss. NH_4Cl unter Entwicklung von NH_3 und B. dieser Verb. — Große, durchsichtige, farblose Prismen, HAUTZ, Würfel oder Säulen. v. HAUER. Rhombisch. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **12**, 1; *J. B.* **1857**, 150). — Schmeckt bitter, salzig. FOURCROY. — D. 1.456. BÖDEKER. — Schmilzt beim Erhitzen, verliert W., später NH_4Cl, und hinterläßt $MgCl_2$. — Zerfließlich; sll. in Wasser. Ueber die Leitfähigkeit wss. Lsgg.: JONES u. KNIGHT (*Am. Chem. J.* 22, 110; *C.-B.* **1899**, II, 602).

	Berechnet von HAUTZ.		HAUTZ.	v. HAUER.	MARIGNAC.
NH_4	18	7.04	7.40		
Mg	24	9.37	10.06	9.55	9.77
3Cl	106.4	41.46	41.94	40.87	41.35
$6H_2O$	108	42.13	42.04		
$NH_4Cl,MgCl_2,6H_2O$	257.4	100.00	101.44		

Nach HAUTZ entweichen bei 100° 10.9 %, bei 135° noch 31.15 % H_2O (ber. für 2 und 4 Mol. 14.04 und 28.08 %); obige Analyse von v. HAUER ist jedoch mit bei 100° getrocknetem Material ausgeführt. — LINCK (*Proc. Am. Assoc. for the Advanc. of Science* **1850**, 235; *J. B.* **1850**, 300) gibt die offenbar unrichtige Formel $2NH_4Cl,3MgCl_2,20H_2O$.

G. *Magnesiumchlorid-Hydroxylamin.* $MgCl_2,2NH_2OH,2H_2O$. — Entsteht analog der Baryumverbindung (vgl. S. 68), konnte jedoch wegen seiner großen Löslichkeit nicht in festem Zustande gewonnen werden. Beim Eindampfen zersetzt sich die Lsg. CRISMER (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, (1890) 119). — Ein Gemisch von 12 g NH_2OH,HCl und 3.5 g MgO wird mit 30 ccm H_2O auf dem Wasserbade erhitzt, dann schnell durch Asbest filtriert und mit A. versetzt; beim Stehen im Exsikkator erfolgt innerhalb eines Tages Kristallisation, durch Zugabe von im Kristallwasser geschmolzenem $MgCl_2$ kann dieselbe sofort hervorgerufen werden. Die Bedingungen der Darst. lassen sich auch variieren. — 100 g Lsg. enthalten bei 20° 44.4 % der Verb. ANTONOW (*J. russ. phys. Ges.* **37**, (1905) 478).

	Berechnet.	ANTONOW. Gefunden.
Mg	12.34	12.16
Cl	35.91	35.65
NH_2OH	33.50	33.44

Magnesium und Brom.

A. *Magnesiumbromid.* a) *Basisches.* — Fällt bei der Darst. von $MgBr_2,6H_2O$ nach LERCH als rein kristallinisches Pulver zu Boden, welches anfangs durch Hypobromit grünlichgelb gefärbt ist, aber durch längeres Digerieren auf dem Wasserbade von schneeweißer Farbe erhalten werden kann. LERCH (*J. prakt. Chem.* 28, (1883) 345).

$3MgO,MgBr_2$. α) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Durch Erhitzen der Verb. β) im CO_2-freien Luftstrome auf 120°. — Zieht an der Luft CO_2 an. Wird von W. und A. zersetzt. TASSILY (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 69; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 964; *Compt. rend.* **125**, (1897) 605).

	Berechnet.	TASSILY. Gefunden.
Br	38.83	38.48
Wasserverlust	20.7	20.06

β) *Mit* 12 *Mol.* H_2O. — Man erhitzt eine Lsg. von 145 g kristalli-

siertem $MgBr_2$ in 300 ccm H_2O zum Kochen, entfernt dann die Flamme und trägt in kleinen Anteilen 5 g bei nicht zu hoher Temp. dargestelltes MgO ein. Man erhitzt alsdann von neuem, schließlich bis auf 150°, und filtriert durch einen Heißwassertrichter in ein gut verschlossenes Gefäß. Nach vierzehn Tagen hat sich die Verb. in nadelförmigen Gruppen von longitudinaler Auslöschung abgesetzt. TASSILY.

	Berechnet.	TASSILY. Gefunden.	
Mg	18.04	18.17	17.97
Br	30.07	30.44	

b) *Normales.* $MgBr_2$. — Findet sich im Meerwasser und in Salzsolen. — α) *Wasserfreies.* — Darst. aus Mg und Br vgl. S. 373. — 1. Man leitet Bromdampf über ein glühendes Gemenge von MgO und Kohle, LÖWIG, wobei ein Teil des $MgBr_2$ durch das entstehende CO in die Vorlage übergetrieben wird, ein anderer sich am Ende des Porzellanrohres absetzt. SERULLAS (*J. Chim. méd.* 8, (1832) 4; *Pogg.* **24**, (1832) 343). — 2. Man leitet Bromdampf über zu heller Rotglut erhitztes Mg, wobei sich die Vereinigung unter Steigerung der Temp. auf Weißglut vollzieht. Wenn hierbei unverbrauchtes Mg hinterbleibt, so schwimmt es, zur Kugel geschmolzen, auf dem entstandenen spez. schwereren $MgBr_2$. LERCH (*J. prakt. Chem.* [2] 28, (1883) 338). — 3. Man erhitzt eine konz. Lsg. von $MgBr_2,6H_2O$ nach dem Eintragen eines Ueberschusses von NH_4Br bis zur Trockene und alsdann in einem knieförmig gebogenen, schwerschmelzbaren Glasrohr bis zum Entweichen des NH_4Br. — 4. Auch durch wechselseitige Zers. von wasserfreiem $MgCl_2$ und NH_4Br beim Erhitzen in einem Glasrohr. LERCH. — Bildungswärme: (Mg,Br_2,aq): 160.50 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* **1877**, 117). (Mg,Br_2): ca. 140 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 102). (Mg,Br_2): 121.70 Kal.; $(MgBr_2,aq)$: 43.30 Kal. BEKETOFF (*Bull. Acad. Pétersb.* [2] **34**, (1891) 291; *C.-B.* **1892**, I, 11). — Weiße, kristallinische, nicht flüchtige Masse, SERULLAS; blättrig kristallinische, wachsglänzende M., ähnlich $MgCl_2$, LERCH. — Leitet in geschmolzenem Zustande gut die Elektrizität. HAMPE (*Chem. Ztg.* **11**, (1887) Nr. 54 ff.; *Ber.* **21**, (1888) 162 (Ref.)). — Schmilzt bei wesentlich höherer Temp. als $MgCl_2$, LERCH, erst bei Rotglut, SERULLAS, zu einer klaren Fl., die sich bei Luftabschluß nicht zersetzt und bei hohen Tempp. nicht verflüchtigt, bei Zutritt von O aber Br und MgO bildet. LERCH. Beim Glühen in O wird es leicht und vollständig in MgO verwandelt. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 407; *J. B.* **1880**, 231). — Entwickelt in trockenem Zustande (oder in sehr konz. Lsg.) auf Zugabe von konz. H_2SO_4 sofort Br; destilliert man die verd. Lsg. mit H_2SO_4, so entweicht HBr. LÖWIG. — Zerfließt an der Luft schneller als $MgCl_2$, löst sich in W. unter Zischen. LERCH; SERULLAS; LÖWIG.

		LERCH.	
Mg	13.04	13.23	13.25
Br	86.96	85.92	86.27
$MgBr_2$	100.00	99.15	99.52

Der Bromgehalt ist zu niedrig, da die Sbst. bei der Darst. aus dem Glase Si aufnimmt.

β) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — 1. Man läßt fl. Br, Mg und H_2O aufeinander einwirken, wobei heftige Wärmeentwicklung stattfindet. LERCH. — 2. Man verdunstet die Lsg. von MgO in HBr über konz. H_2SO_4. RAMMELSBERG (*Pogg.* **55**, (1842) 239). KLEIN (*Ann.* **128**, 238; *J. B.* **1863**, 155) neutralisiert die aus 12.5 T. Br und 1 T. P erhaltene saure Fl. mit Magnesia alba und verdampft das Filtrat. — Schöne, farblose, vollkommen durchsichtige prismatische Kristallnadeln, die in ihrem Kristallwasser geschmolzen werden können. LERCH. Nadeln und ziemlich große, hexagonale Prismen. PANFILOFF (*Z. russ. phys. Ges.* [1] **26**, 234; *J. B.* **1894**, 565). Kristalle, die an der Luft zerfließen, beim

Erhitzen in HBr und MgO zerfallen. BALARD. — Schmp. 152°, PANFILOFF; 164°, MENSCHUTKIN; 165. MYLIUS u. FUNK (*Ber.* **30**, (1897) 1718). — Durch Messung der Dissoziationsspannung des Kristallwassers läßt sich außer der Existenz des Hexahydrates noch diejenige eines Monohydrates nachweisen. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 78; *J. B.* **1894**, 92). — Fluoresziert in Röntgen- und Becquerelstrahlen. BARY (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). — Setzt man $MgBr_2,6H_2O$ nicht allmählich, sondern sofort einer höheren Temp. aus, so entweicht ein Drittel des H_2O, ohne das gleichzeitig beträchtliche Mengen von HBr fortgehen, und zwar vollzieht sich das Entweichen des W. in einer Atmosphäre von HBr etwas langsamer als in Luft. Bei weiterem Erhitzen wird auch HBr abgegeben, dessen Verlust beim Erhitzen in Luft mit der Temp. wächst, während er in HBr-Gas geringer ist als in Luft. Erhitzt man das Salz gleich auf 170° in Luft oder 160° in HBr-Gas, so schmilzt es und gibt alsdann das W. langsamer ab, als wenn es allmählich auf diese Temp. erhitzt worden wäre. KREIDER (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 353). Auch bei der Destillation der wss. Lsg. entwickelt sich ein Teil der HBr. LÖWIG.

	Berechnet von KREIDER.	RAMMELSBERG.	KREIDER.	LERCH.
Mg	8.27	8.74	8.27	8.09
2Br	54.69	54.00	54.69	54.71
$6H_2O$	37.04	37.26	37.04	37.20
$MgBr_2,6H_2O$	100.00	100.00	100.00	100.00

γ) *Mit* 10 *Mol.* H_2O. — Eine wss. Lsg., welche 45 bis 47.8 % wasserfreies $MgBr_2$ enthält, kristallisiert bei etwa —18° unter Abscheidung feiner, weißer Schuppen oder undurchsichtiger, sehr dünner Tafeln. Unter 0° mit Fließpapier abzupressen. Schmilzt bei 11.5 bis 12.5° unter Spaltung in festes Hexahydrat und Wasser. PANFILOFF.

δ) *Wässrige Lösung.* — Eine bei 18° gesättigte Lsg. enthält auf 100 g W. 103.4 g $MgBr_2$, d. h. 50.8 %. Auf ein Mol. $MgBr_2$ enthält sie 9.9 Mol. H_2O. $D.^{18}$ 1.655. MYLIUS u. FUNK. Löslichkeit von $MgBr_2,6H_2O$ in W. nach MENTSCHUTKIN (*Iswestja d. Petersburger Polytechn. Inst.* 4, 75; *C.-B.* **1906**, I, 647; *J. russ. phys. Ges.* **37**, 1161; *Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 153):

Temp.:	—5°	+20°	31°	38°	48°	60°	72°	86°	93°
Gewichtsproz.:	75.55	77.94	78.99	79.98	81.02	82.06	83.44	84.86	85.87

Temp.:	105°	110°	120°	131°	140°	151°	159°	163°	164°
Gewichtsproz.:	87.18	87.76	88.76	90.18	92.07	94.70	97.77	99.20	100

Die Lsg. von	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50 % $MgBr_2$
besitzt $D^{19.5}$.	1.043	1.087	1.137	1.191	1.247	1.31	1.377	1.451	1.535	1.625

nach Bestimmungen von KREMERS (*Pogg.* **108**, (1859) 118) ber. von GERLACH (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 285). D. der Lsg. von 1 Mol. $MgBr_2$ in 100 Mol. H_2O bei 15 bis 20°: 1.081. MENDELEJEFF (*J. russ. Phys. Ges.* **1884**, [1] 184; *Ber.* **17**, Ref. 155; *J. B.* **1884**, 117). Aeq. Leitvermögen der wss. Lsg. bei 25°:

Liter pro g-Aeq.	32	64	128	256	512	1024
Λ	109.3	114.7	119.2	122.7	125.7	128.5

KOHLRAUSCH u. HOLBORN (*Leitfähigkeit der Elektrolyte, Leipzig* **1898**). — Die wss. Lsg. von

Mol.-Konzentration:	0.517	0.103	0.207	0.414	0.517
erstarrt bei Temp.:	—0.277°	—0.531°	—1.088°	—2.347°	—3.022°

JONES (*Am. Chem. J.* **23**, (1900) 89). — Δ/m in 2.57 n. Lsg.: 14.60°. JONES u. GETMAN (*Z. physik. Chem.* **49**, 385): *C.-B.* **1904**, II, 1088). — Ueber das Vorhandensein von Hydraten in verschiedenen konz. Lsgg., berechnet unter Zuhilfenahme der Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigung und Dichte: JONES u. BASSET (*Am. Chem. J.* **33**, 534; *C.-B.* **1905**, II, 194).

B. *Magnesiumhypobromit.* — Schüttelt man in W. verteiltes MgO mit Br und

filtriert, so erhält man eine gelbliche, gegen Lackmus alkal. reagierende Fl., welche bei längerer Einw. Lackmus bleicht und selbst mit sehr schwachen Säuren Br entwickelt. Löwig. Die Lsg. zersetzt sich unter der Einw. von Licht, Wärme oder beim Verdunsten im Vakuum, auch unter der Einw. von überschüssigem Br in $MgBr_2$ und $Mg(BrO_3)_2$. Balard.

C. *Magnesiumbromat.* $Mg(BrO_3)_2,6H_2O$. — 1. Durch Auflösen von MgO oder $MgCO_3$ in wss. $HBrO_3$. Löwig. — 2. Durch Elektrolyse einer Lsg. von $MgBr_2$; die Ausbeute steigt hierbei mit der Temp. bis zu einem Maximum. Auch durch höhere Stromdichte wird sie begünstigt. Sie ist relativ nicht höher als die Ausbeute von $Ca(BrO_3)_2$ aus $CaBr_2$. Sarghel (*Z. Elektrochem.* 6, 149, 173; *J. B.* 1899, 616). — Reguläre Oktaeder. Rammelsberg (*Pogg.* 52, (1841) 89). D. 2.289, Topsöe. Zeigt Triboluminescenz. Trautz u. Schorigin (*Z. Elektrochem.* **11**, 306; *C.-B.* **1905**, II, 10). — Verwittert an der Luft. Schmilzt beim Erwärmen in seinem Kristallwasser und verliert dasselbe erst über 200° vollständig. Bei wenig höherer Temp. entweicht Br und O und es hinterbleibt MgO. — Löst sich in 1.4 T. k. Wasser. Rammelsberg.

D. *Ammoniummagnesiumbromid.* $NH_4Br,MgBr_2,6H_2O$. — Man verdunstet eine Lsg. von 30 g NH_4Br und 250 g $MgBr_2,6H_2O$ über H_2SO_4. — Durchsichtige, rhombische Prismen, isomorph mit $KBr,MgBr_2,6H_2O$. D^{15}. 1.989. De Schulten (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 168). — Wurde bereits früher von Lerch (*J. prakt. Chem.* [2] **28**, (1883) 351) erhalten, jedoch nicht völlig rein.

		De Schulten.
NH_4	4.62	4.65
Mg	6.25	6.24
Br	61.46	61.11
H_2O	27.76	28.07
$NH_4Br,MgBr_2,6H_2O$	100.00	100.07

Magnesium und Jod.

A. *Magnesiumjodid.* MgJ_2. a) *Wasserfrei.* — B. aus Mg und J vgl. S. 373. — 1. In einer senkrecht stehenden, unten zugeschmolzenen Röhre aus sehr schwer schmelzbarem Glase erhitzt man Mg bis zum Schmelzen und wirft dann festes J darauf; ungeschmolzenes Mg reagiert nicht. Die Rk. vollzieht sich unter sehr heftiger Feuererscheinung. Die Ggw. von Luft ist durch Aufsetzen eines Glasstopfens möglichst auszuschließen, da sonst wieder Verbrennung des MgJ_2 unter B. von MgO vor sich geht. Unverändertes Mg schwimmt auf dem schwereren MgJ_2. Lerch (*J. prakt. Chem.* 28, (1883) 342). — 2. Man erhitzt in einem gebogenen Glasrohr wasserfreies $MgCl_2$ mit NH_4J, wobei NH_4Cl abdestilliert und MgJ_2 als klare, leicht erstarrende Fl. zurückbleibt. — 3. Man erhitzt in einem knieförmigen Rohr ein Gemisch von $NH_4J,MgJ_2,6H_2O$ mit überschüssigem NH_4J zunächst bis zur Vertreibung des Kristallwassers, darauf stärker, wobei schließlich geschmolzenes MgJ_2 hinterbleibt. Lerch. — Bildungswärme: (Mg, J_2, aq): 134.63 Kal. J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 97; *J. B.* 1877, 117). (Mg,J_2): ca. 108 Kal. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 102). (Mg,J_2): 84.80 Kal.; (MgJ_2,aq): 49.80 Kal. Beketoff (*Bull. Acad. Pétersb.* [2] **34**, (1891) 291; *C.-B.* **1892**, I, 11). — Fettglänzende, blättrige Kristalle, welche höher schmelzen als $MgCl_2$ und $MgBr_2$. In reinem Zustande schneeweiß, wird jedoch schon bei gewöhnlicher Temp. unter Ausscheidung von J durch den Luftsauerstoff zersetzt. Lerch. Läßt sich durch Erhitzen in O vollständig in MgO überführen. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442;

J. B. 1878, 105). Löst sich in W. unter Zischen; auch in A., Ae. und CH_3J löslich. LERCH.

		LERCH. Mittel.
Mg	8.64	8.93
J	91.36	90.51
MgJ_2	100.00	99.44

b) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Die Existenz dieses Hydrates wird von MENSCHUTKIN (*J. russ. Phys. Ges.* **37**, 1166; *C.-B.* **1906**, I, 647) angenommen.

c) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — 1. Sättigt man frisch gefälltes $Mg(OH)_2$ mit wss. HJ und läßt bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4 verdunsten, so färbt sich die Lsg. braun und es kristallisieren lange, breite Kristalle des Oktohydrates. PANFILOFF (*J. russ. Phys. Ges.* **26**, [1] 234; *J. B.* **1894**, 565). — 2. Man läßt Mg, J und H_2O aufeinander einwirken; bei Ggw. von wenig W. verläuft die Rk. unter starker Erhitzung. Es scheidet sich hierbei eine basische, durch J braun gefärbte, in W. unl. Verb. ab. Die Lsg. wird über H_2SO_4 verdunstet, wobei sie sich braun färbt. Sie kristallisiert schließlich schnell in breiten, prismatischen, farblosen Nadeln, die über H_2SO_4 verwittern und an der Luft zerfließen. LERCH. — Schmp. 41°, PANFILOFF; 45° MYLIUS u. FUNK (*Ber.* **30**, (1897) 1718); 43.5° MENSCHUTKIN. — Löslich in Aceton. EIDMANN.

		LERCH (Mittel).
Mg	5.58	5.54
J	59.77	59.07
H_2O	34.65	35.39 (Diff.)
$MgJ_2,6H_2O$	100.00	100.00

d) *Mit* 10 *Mol.* H_2O. — Man impft eine auf 8° abgekühlte wss. Lsg. von 1 Mol. MgJ_2 in 10 Mol. H_2O mit einem Kristall von $MgBr_2,10H_2O$. — Kleine, farblose, sechsseitige Tafeln, welche bei —4 bis —5° zwischen Papier abzupressen sind. Schmilzt bei 23° unter B. des Oktohydrates. PANFILOFF.

e) *Wässrige Lösung.* — Löslichkeit von $MgJ_2,8H_2O$ in Wasser nach MENSCHUTKIN:

Temp.:	—2°	+10°	16°	25°	31°	35°	40°	42°	43°
Gewichtsproz.:	75.64	78.45	80.10	82.64	84.30	85.7	87.6	89.1	89.5

Löslichkeit von $MgJ_2,6H_2O$ in Wasser nach MENSCHUTKIN:

Temp.:	50°	57°	70°	82°	91°	110°	140°	180°	200°
Gewichtsproz.:	89.94	90.1	90.31	90.5	90.7	90.9	91.2	93.0	93.73

Die bei 18° gesättigte Lsg., welche D. 1.909 besitzt, enthält 59.7 % $MgBr_2$ oder auf 100 g W. 148 g MgJ_2, das sind 10.4 Mol. H_2O auf 1 Mol. MgJ_2. MYLIUS u. FUNK. Die Löslichkeitskurve konnte nicht bis zum Schmp. des Hexahydrats (?) verfolgt werden, da bereits bei 180 bis 190° Braunfärbung und bei 200 bis 210° Zers. eintritt. MENSCHUTKIN.

$D.^{19.5}$ einer Lsg. von MgJ_2 bei einem Gehalt von

Proz. MgJ_2:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
$D.^{19.5}$:	1.043	1.088	1.139	1.194	1.254	1.32	1.395	1.474	1.568	1.668	1.78	1.915

ber. von GERLACH (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 285) nach Bestimmungen von KREMERS (*Pogg.* **111**, (1860) 62).

B. *Magnesiumhypojodit* (?). — Wird MgO mit J und W. zusammengebracht, so erhält man einen aus rotbraunen Flocken entstehenden Nd., während in dem W. geringe Mengen von MgJ_2 und $Mg(JO_3)_2$ gelöst bleiben, die sich beim Abdampfen gleichfalls in braune Flocken verwandeln. — Diese braune Verb. zerfällt beim Erhitzen in J und MgO. Beim Kochen mit großen Mengen H_2O zersetzt sie sich in MgJ_2 und $Mg(JO_3)_2$, die in Lsg. gehen, während $Mg(OH)_2$ ungelöst zurückbleibt. GAY-LUSSAC.

C. *Magnesiumjodat.* $Mg(JO_3)_2$. a) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Ueber Einw. von Mg auf wss. HJO_3 vgl. S. 373. — Man löst MgO oder $MgCO_3$ in wss. HJO_3, MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, (1843) 422), oder vermischt ein Alkali-

jodat mit $Mg(NO_3)_2$. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, (1890) 154). Bei schnellem Verdunsten erhält man eine amorphe M., bei langsamem Kristallkrusten, die sich dann mit durchsichtigen Kristallen bedecken. Die von MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **12**, 71; *J. B.* **1857**, 125) beschriebenen Kristalle erhält man bei 40 bis 50°, DITTE, durch freiwilliges Verdunsten. MARIGNAC. — Schöne, stark glänzende, jedoch nicht genau meßbare Kristalle. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.249 : 1 : 1.268. β = 100°40′. Beobachtete Formen: a {100}, m {110}, ω {11$\bar{1}$}, c {001}, s {102}. (110) : (100) = 50°50′; (001) : (100) = 83°17′; (001) : (11$\bar{1}$) = 53°18′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 77°30′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 88°7′. Vollkommen spaltbar nach a. MARIGNAC. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 120). — D.[13.5] 3.3. CLARKE u. BISHOP (*Ber.* **12**, 1398; *J. B.* **1879**, 30). — Verliert das W. bei 150°, MARIGNAC, fast völlig bei 100 bis 150°, den letzten Rest erst bei 210°, MILLON, fast vollständig bei 180°. DITTE. Entwickelt beim Erhitzen an der Luft J und O und hinterläßt MgO. Aus der Lsg. in verd. H_2SO_4 kristallisieren HJO_3 und $MgSO_4$. DITTE.

	Berechnet von DITTE.	MILLON.	MARIGNAC.	DITTE.	MYLIUS u. FUNK.
MgO	8.96	9.00	9.24	8.90	
J_2O_5	74.91			75.05	
$4H_2O$	16.13	16.08	16.15	16.04	15.9
$Mg(JO_3)_2,4H_2O$	100.00			99.98	

b) *Mit* 10 *Mol.* H_2O. — Kühlt man eine übersättigte wss. Lsg. von $Mg(JO_3)_2$ schnell auf 0° ab, so kristallisiert sie erst beim Reiben mit einem Glasstabe. Durchsichtige, an der Luft verwitternde Pyramiden, treppenartig aus rhombischen Tafeln aufgebaut. Schmilzt, in kleiner Menge erwärmt, bei etwa 50° zu einer klaren Fl., die beim Erkalten nicht erstarrt sondern erst durch Impfen oder Reiben zum Kristallisieren zu bringen ist. Hält man die geschmolzene M. aber einige Zeit auf Schmelztemperatur, so wird sie infolge von Ausscheidung von Tetrahydrat breiig. Dasselbe Hydrat entsteht auch beim Verwittern an der Luft. Enthielt 32.13 bis 33.84 % H_2O; ber. 32.48 %. MYLIUS u. FUNK (*Ber.* **30**, (1897) 1721).

c) *Wässrige Lösung.* — Die entwässerte Verb. ist unl. in Wasser, MILLON; desgleichen die wasserarmen Hydrate, welche durch Ueberhitzen gesättigter Lsgg. entstehen. In dem Maße jedoch, wie sie in Lsg. gehen, verwandeln sie sich in wasserreicheres Hydrat. MYLIUS u. FUNK. Das Tetrahydrat ist in W. leicht löslich, DITTE.

Die gesättigte Lsg. von $Mg(JO_3)_2,10H_2O$ enthält

bei Temp.:	0°	20°	30°	35°	50° (Schmp.)
% $Mg(JO_3)_2$, wasserfrei:	3.1	10.2	17.4	21.9	67.5

Die gesättigte Lsg. von $Mg(JO_3)_2,4H_2O$ enthält

bei Temp.:	0°	10°	20°	35°	63°	100°
% $Mg(JO_3)_2$, wasserfrei:	6.8	6.4	7.7	8.9	12.6	19.3

Die gesättigte Lsg. besitzt D. 1.078. Bei 18° enthält sie 6.44 % wasserfreies Salz, d. h. auf 100 g H_2O 6.88 g desselben oder auf 1 Mol. $Mg(JO_3)_2$ 292 Mol. H_2O. — Der Uebergang von Tetra- zu Dekahydrat liegt bei 13°, so daß oberhalb dieser Temp. das Tetrahydrat stabil ist; dennoch ist das Dekahydrat bei Zimmertemperatur im geschlossenen Gefäß monatelang haltbar. MYLIUS u. FUNK.

D. *Magnesiumperjodate.* a) $4MgO,J_2O_7$, *mit* 6 *und* 9 *Mol.* H_2O. Sog. *Diperjodat.* — 1. Scheidet sich als kristallinisches Pulver aus, wenn man eine wss. Lsg. von HJO_4 fast völlig mit $MgCO_3$ absättigt; kristallisiert auch gleichzeitig mit b) bei freiwilligem Verdunsten einer Lsg. von Magnesiumperjodat und wird durch Auskochen mit W. von b) befreit.

Das so erhaltene, lufttrockene, schon etwas verwitterte Kristallpulver enthielt 6 Mol. H_2O (α). Ein zweites Mal enthielt es 9 Mol. H_2O (β), von welchen beim Stehen über konz. H_2SO_4 6.45 % = 2 Mol. (ber. 6.54 %), bei 200° im ganzen 17.32 bis 18.92 (7 Mol. = 18.3 %) entwichen. — 2. Aus einem Gemisch von $MgSO_4$ und Na_2O,J_2O_7 kristallisiert beim Abdampfen b); aus der sauren Mutterlauge wird durch teilweises Neutralisieren mit Na_2CO_3 die amorphe Verb. $4MgO,J_2O_7,9H_2O$ (γ) gefällt, welche zu harten Stücken eintrocknet und bei 200° das W. vollständig verliert. — Hinterläßt beim Glühen ein Gemenge von MgO und MgJ_2. RAMMELSBERG (*Pogg.* **134**, 499; *J. B.* **1868**, 162).

		α)	RAMMELSBERG.
4Mg	96	15.14	14.87
2J	254	40.03	41.37
11O	176	27.79	
$6H_2O$	108	17.04	
$4MgO,J_2O_7,6H_2O$	634	100.00	

			RAMMELSBERG. β)	γ)
4Mg	96	13.95	13.91	13.70
2J	254	36.92	36.85	36.72
11O	176	25.58		
$9H_2O$	162	23.55		22.84
$4MgO,J_2O_7,9H_2O$	688	100.00		

b) $2MgO,J_2O_7$, *mit* 12 *und* 15 *Mol.* H_2O. Sog. *Dimesoperjodat.* — 1. $MgCO_3$ wird in wss. HJO_4 anfangs kristallinisch und löst sich dann, worauf kleine, deutlich prismatische Kristalle erscheinen, welche bei 100° 9 Mol. H_2O verlieren, dann noch drei Mol. H_2O enthalten und beim Glühen einen Rückstand von MgO hinterlassen. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 268; *J. B.* 1852, 345). — 2. Eine Verb. mit 15 Mol. H_2O erhält man aus $MgCO_3$ und HJO_4 gleichzeitig mit c) oder aus Na_2O,J_2O_7 und $MgSO_4$ (vgl. a)); in letzerem Falle wird es von der sich gleichzeitig ausscheidenden Verb. Na_2O,J_2O_7 durch W. getrennt. Auch aus der Lsg. von a) in wss. HJO_4 kristallisiert die gleiche Verb. — Monoklin. — Verliert sein W. oberhalb 200°, nicht aber über konz. H_2SO_4. RAMMELSBERG.

Bei 100°			LANGLOIS.
2MgO	80	16.00	16.44
J_2O_7	366	73.20	72.67
$3H_2O$	54	10.80	
$2MgO,J_2O_7,3H_2O$	500	100.00	

			RAMMELSBERG. (Mittel).
2Mg	48	6.70	6.68
2J	254	35.48	35.12
9O	144	20.11	
$15H_2O$	270	37.71	36.62
$2MgO,J_2O_7,15H_2O$	716	100.00	

c) $MgO,J_2O_7,10H_2O$. Sog. *Metaperjodat.* — Kristallisiert aus der Lsg. von $MgCO_3$ in etwas überschüssiger HJO_4, nachdem zuerst die Verb. a) ausgefallen ist. — Reagiert sauer. Ll. in Wasser. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
Mg	24	4.10	3.46
2J	254	43.35	43.33
8O	128	21.84	
$10H_2O$	180	30.71	
$MgO,J_2O_7,10H_2O$	586	100.00	

E. *Ammoniummagnesiumjodid.* $NH_4J,MgJ_2,6H_2O$. — Man läßt eine Lsg. von 15 g NH_4J und 125 g $MgJ_2,6H_2O$ über H_2SO_4 im Vakuum verdunsten. Aehnelt äußerlich der Verb. $KJ,MgJ_2,6H_2O$. — $D.^{15}$ 2.346. Sehr hygroskopisch. DE SCHULTEN (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 158). — Prismen von bitterem Geschmack. LERCH (*J. prakt. Chem.* [2] **28**, (1883) 353); die von letzterem erhaltene Verb. war nicht völlig rein. DE SCHULTEN.

		DE SCHULTEN.
NH_4	3.40	3.39
Mg	4.59	4.64
J	71.67	71.46
H_2O	20.34	20.19
$NH_4J,MgJ_2,6H_2O$	100.00	99.68

F. *Ammoniummagnesiumperjodat.* $(NH_4)MgJO_5,3H_2O$. Sog. *Mesoperjodat.* — Wird aus der Lsg. von $2MgO,J_2O_7,15H_2O$ durch Ammoniak als feinkristallinischer Nd. gefällt. RAMMELSBERG (*Pogg.* **134**, 510; *J. B.* **1868**, 162).

			RAMMELSBERG.
NH_4	18	5.94	6.20
Mg	24	7.92	7.71
J	127	41.91	41.10
5O	80	26.41	
$3H_2O$	54	17.82	
$NH_4MgJO_5,3H_2O$	303	100.00	

G. *Jodtrichlorid-Magnesiumchlorid.* $2JCl_3,MgCl_2,8H_2O$. — Man zerreibt $Mg(JO_3)_2$ mit HCl, D. 1.176, zu einem dünnen Brei, bringt diesen schnell in einen Zylinder, der mit gelinde erwärmtem W. umgeben ist, leitet HCl ein, bis alles gelöst ist und sich kein Cl mehr entwickelt und kühlt ab, bis die Kristallisation erfolgt. — 2. Wird auch durch Sättigen einer konz. wss. Lsg. von MgJ_2 mit Cl oder durch Vermischen von JCl_3 mit $MgCl_2$ erhalten. FILHOL (*J. Pharm.* **25**, (1839) 442). Vorteilhaft werden ber. Mengen von $MgCl_2$ und J in wenig W. gelöst, bei gewöhnlicher Temp. Cl eingeleitet, bis die Lsg. vollständig geworden ist und zur Kristallisation abgekühlt. WEINLAND u. SCHLEGELMILCH (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 141). — Zerfließliche, gelbe Nadeln, über H_2SO_4 ziemlich beständig. WEINLAND u. SCHLEGELMILCH. Die Kristalle sind in Farbe und Form von der analogen Kaliumverbindung, vgl. Bd. II, 1, S. 121, nicht zu unterscheiden und verhalten sich auch chemisch entsprechend. Sehr leicht zersetzlich und zerfließlich. FILHOL.

		WEINLAND u. SCHLEGELMILCH.	
Mg	3.45	3.4	3.5
Cl	40.18	39.4	
J	35.95	36.2	
H_2O	20.42	19.9	
$2JCl_3,MgCl_2,8H_2O$	100.00	98.9	

Magnesium und Phosphor.

Uebersicht: I. *Magnesiumphosphid.* Mg_3P_2, S. 435. — II. *Magnesium, Phosphor und Sauerstoff.* A. Magnesiumhypophosphit. $Mg(H_2PO_2)_2,6H_2O$, S. 436. — B. Magnesiumphosphit. $MgHPO_3$ mit Wasser, S. 437. — C. Magnesiumpyrophosphit. $Mg(H_2PO_3)_2$, S. 437. — D. Magnesiumhypophosphate, S. 437. — E. Magnesiumorthophosphate, S. 438. — F. Magnesiumtetraphosphat. $3MgO,2P_2O_5$, S. 442. — G. Magnesiumpyrophosphate, S. 442. — H. Magnesiummetaphosphate, S. 443. — III. *Magnesium, Phosphor und Stickstoff.* (Spezialübersicht im Text.) S. 445. — IV. *Magnesium, Phosphor und Schwefel*, S. 449. — V. *Magnesium, Phosphor und Halogene*, S. 450.

I. Magnesiumphosphid. Mg_3P_2. — Bildet sich unter Feuererscheinung, wenn wasserfreie organische oder anorganische Substanzen mit Mg in einem engen, dünnen Röhrchen erhitzt werden. Der Rückstand liefert beim Zusammenbringen mit Wasser PH_3. BUNSEN (*Ann.* **138**, 292; *J. B.* **1866**, 783). SCHÖNN (*Z. anal. Chem.* **8**, 53, 55; *J. B.* **1869**, 860). — 1. Leitet man Phosphordampf über Magnesiumfeile, welche in einem mit luftfreiem CO_2 gefüllten Glasrohr zum Glühen erhitzt ist, so bildet sich unter Erglühen ein Phosphid, welches noch unverbundenes Mg enthält. Dieses Prod., welches mit HCl reichliche Mengen von nicht selbstentzündlichem PH_3 entwickelt, wird durch fortgesetztes Glühen im Phosphordampf fast völlig in schwarzes, zusammenhängendes Phosphid verwandelt, welches leicht zu rußähnlichen Flocken zerfällt. Oxydiert sich allmählich beim Erhitzen im Luftstrome. Unl. in mäßig verd. k. HCl, unl. in sd. H_2SO_4, welche mit dem gleichen Gew. W. verd. ist. Wenig und langsam löslich in sd. Königswasser. BLUNT (*J. Chem. Soc.* [2] **3**, 106; *J. B.* **1865**, 173). PARKINSON (*J. Chem. Soc.* [2] **5**, 125, 309; *J. B.* **1867**, 194) gelang es nicht, durch Einw. von P auf Mg in H ein Phosphid zu erhalten, welches, wie das von BLUNT, durch Säuren unangreifbar ist; da bei Ggw. von CO_2 diese unter Abscheidung von C zersetzt wird, bevor sich Mg und P vereinigen, so hält er BLUNTS Phosphid für Kohle,

welche nur etwas Phosphid beigemengt enthält. — 2. Erhitzt man Magnesiumfeile mit dem gleichen Gewicht von amorphem P in einem enghalsigen Kolben schnell auf Rotglut, so erhält man geschmolzenes Phosphid. PARKINSON. EMMERLING (*Ber.* 12, (1879) 153) erhitzt Mg in Form von dünnem Band sechs bis acht Stunden lang mit gelbem P im Glasrohr auf Dunkelrotglut. LÜPKE (*Z. physikal.-chem. Unterr.* 3, 280; *C.-B.* **1890**, II, 642; *J. B.* **1890**, 412) erhitzt geschmolzenes Mg mit rotem P. Wahrscheinlich am besten ist folgende Vorschrift: Man leitet H durch ein Verbrennungsrohr, in welchem sich ein Graphitschiffchen mit rotem P und ein solches mit Magnesiumfeile befinden, erhitzt dann auf Rotglut, so daß der Phosphordampf über das Mg streicht und läßt nach Beendigung der Rk. erkalten. Um beim Oeffnen der Röhre die Selbstentzündung des fein verteilten P zu vermeiden, kühlt man mit CO_2 ab. GAUTIER (*Compt. rend.* 128, (1899) 1167). — Nach PARKINSON stahlgrau, auf frischem Bruch glänzend, hart spröde und sehr schwer schmelzbar. Nach EMMERLING bleigraue, ungeschmolzene M. Nach GAUTIER kleine, stark glänzende, graugrüne, an feuchter Luft sehr schnell veränderliche Kristalle. Wird an der Luft schnell matt, PARKINSON, ist an der Luft sehr unbeständig, indem es in wenigen Augenblicken unter Oxydation in ein weißes Pulver von Magnesiumsulfat zerfällt. EMMERLING. — An feuchter Luft entwickelt es PH_3 und verwandelt sich in grauweißes $Mg(OH)_2$, welches Spuren von Phosphit und Hypophosphit enthält. PARKINSON. Es zersetzt W. unter lebhafter Entwicklung von PH_3 und Abscheidung von $Mg(OH)_2$. — Auch verd. HCl oder HNO_3 wirken heftig unter Entwicklung von (nicht selbstentzündlichem, LÜPKE) PH_3. PARKINSON, EMMERLING. HCl zersetzt lebhaft unter B. von PH_3; konz. H_2SO_4 gibt langsam $MgSO_4$ und H_3PO_4. HNO_3 bewirkt Entzündung und B. von H_3PO_4 und $Mg(NO_3)_2$. GAUTIER. — Beim Glühen an der Luft wird es oberflächlich langsam oxydiert. PARKINSON. Beim Erhitzen in Sauerstoff verwandelt es sich bei dunkler Rotglut in Phosphat, in der Kälte bleibt es jedoch unverändert. — In Cl verbrennt es mit hellem Licht unter B. von $MgCl_2$ und PCl_3; Br und J reagieren ähnlich, jedoch erst in der Wärme. GAUTIER.

	Berechnet von GAUTIER.	BLUNT.	PARKINSON.		GAUTIER.	
3Mg	53.73	54.54	53.46	bis 54.61	54.12	54.23
2P	46.27	45.46	46.54	„ 45.39	46.01	45.90
Mg_3P_2	100.00	100.00	100.00	100.00	100.13	100.13

II. Magnesium, Phosphor und Sauerstoff. A. *Magnesiumhypophosphit.* $Mg(H_2PO_2)_2,6H_2O$. — 1. Man kocht $Ca(H_2PO_2)_2$ anhaltend mit W. und MgC_2O_4. H. ROSE (*Pogg.* 12, (1828) 85). — 2. Man zerlegt $Ba(H_2PO_2)_2$ mit $MgSO_4$. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, (1843) 194). — Große, stark glänzende, ROSE, von RAMMELSBERG fälschlich als Oktaeder und Würfel beschriebene Kristalle. Tetragonal; a : c = 1 : 0.9878. Pyramide o{111}, mit c{001} und a{100}. (111) : (11$\bar{1}$) = *71°15′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 70°10′. Schwache, positive Doppelbrechung. BECKENKAMP (*Z. Kryst.* 37, (1903) 618). — $D.^{12.5}$ 1.5886; $D.^{14.5}$ 1.5681. CLARKE u. MOHR (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 14, 281; *J. B.* **1877**, 44). — Verwittert an trockener Luft. ROSE. Verliert bei 100° 34.08 % H_2O (ber. für 5 Mol. 34.35 %), bei 180° verliert es den Rest, 10.9 % des bei 100° getrockneten Salzes betragend (ber. 10.46 % für 1 Mol.). WURTZ. — Die entwässerte Verb. erglüht beim Erhitzen in H, entwickelt PH_3, welcher erst zuletzt selbstentzündlich wird, außerdem P, und hinterläßt ein in der Hitze weißes, nach dem Erkalten rötliches Gemenge, welches 4.18 % freien P und außerdem auf je zwei Mol. $Mg_2P_2O_7$ ein Mol. $Mg(PO_3)_2$ enthält; dieser Rückstand beträgt 84.9 % der wasserfreien Verb. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1872**, 432; *J. B.* **1872**, 208).

		Berechnet von RAMMELSBERG.	ROSE.	RAMMELSBERG.
4H	4	1.53		
Mg	24	9.16	9.29	9.10
2P	62	23.66	23.54	23.52
4O	64	24.43		
$6H_2O$	108	41.22		41.25
$Mg(H_2PO_2)_2,6H_2O$	262	100.00		

Die bei 100° getrocknete Verb. enthält 3.49 % H; ber. für $Mg(H_2PO_2)_2,H_2O$ 3.48 %. — Die Kristalle hinterlassen beim Abdampfen mit HNO_3 und Glühen 69.11 %, ROSE, 69.03 %, RAMMELSBERG, $Mg(PO_3)_2$; ber. 69.47 %.

B. *Magnesiumphosphit.* $MgHPO_3$. *Mit Wasser.* — 1. Man kocht Magnesia alba mit einer sehr verd. Lsg. von H_3PO_3 und läßt das Filtrat im Vakuum über konz. H_2SO_4 verdunsten. H. ROSE (*Pogg.* 9, (1827) 28). — 2. Man erhitzt entweder eine mit Na_2CO_3 fast neutralisierte Lsg. von PCl_3 in W. nach Zusatz von $MgSO_4$, oder die Lsg. von Magnesia alba in wss. H_3PO_3. Die klaren Lsgg. scheiden einen beim Erkalten sich wieder lösenden Nd. aus, welchen man mit sd. W. auswäscht; das Filtrat liefert beim partiellen Neutralisieren und Kochen neue Mengen der Verb. RAMMELSBERG (*Pogg.* **131**, 359; *J. B.* **1867**, 141). — Nach 1) dargestellt Kristallrinden mit 6 Mol. H_2O, nach 2) sehr kleine, aber deutlich ausgebildete Kristalle mit 6 Mol. H_2O, oder lockeres, weißes Pulver mit 2.5 Mol. H_2O. — Erhitzt man die Kristalle zum Glühen, so entweicht außer erheblichen Mengen W. anfangs reiner, später PH_3-haltiger H; unter lebhafter Feuererscheinung erfolgt Umwandlung in $Mg_2P_2O_7$; der Rückstand an dieser Verb. beträgt 45.9 %; er ist durch einen Gehalt an P rötlich gefärbt. ROSE. Die entwässerte Verb. gibt beim Glühen in H erhebliche Mengen von P ab; der in der Hitze fast weiße, beim Abkühlen rotbraun werdende Rückstand besteht aus einem Gemenge von $Mg_2P_2O_7$, rotem P und MgO. — Beim Abdampfen mit HNO_3 entsteht $Mg_2P_2O_7$. RAMMELSBERG. — Löst sich schwierig in Wasser. H. ROSE.

			RAMMELSBERG. Mittel.
Mg	24	11.32	10.81
H	1	0.47	
P	31	14.62	14.00
3O	48	22.64	
$6H_2O$	108	50.95	49.89
$MgHPO_3,6H_2O$	212	100.00	

			RAMMELSBERG. Mittel.
Mg	24	16.11	15.15
H	1	0.67	
P	31	20.80	19.41
3O	48	32.22	
$2.5H_2O$	45	30.20	29.15
$MgHPO_3,2.5H_2O$	298	100.00	

Der Wassergehalt der Kristalle scheint auch 4 Mol. betragen zu können: gef. 40.54 bis 43.55 %; ber. 40.90 %. Die entwässerte Verb. enthielt 22.00 % Mg und 28.40 % P; ber. für Mg 23.08 %, für P 29.80 %. RAMMELSBERG; vgl. auch RAMMELSBERG (*Ber.* 9, (1876) 1577).

C. *Magnesiumpyrophosphit. Saures.* $Mg(H_2PO_3)_2$. — Neutralisiert man eine konz. Lsg. von H_3PO_3 mit MgO, bis ein bleibender Nd. entsteht, filtriert und verdunstet, so erhält man meist eine gummiartige M., welche nicht kristallisiert. Behandelt man dieselbe mit Ae., so erhält man zuweilen, aber durchaus nicht immer, sehr kleine Kristalle, welche, bei 100° getrocknet, obiger Zus. entsprechen, jedoch meist einen unbedeutenden Ueberschuß an H_3PO_3 enthalten, welcher wohl durch Auswaschen mit Ae. noch entfernt werden könnte. Sll. in Wasser. AMAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 313).

D. *Magnesiumhypophosphat.* a) *Normales.* $Mg_2P_2O_6$. *α) Mit* 12 *Mol.* H_2O. — Man vermischt eine k. Lsg. von $Na_4P_2O_6$ (1 : 100) mit einer ebensolchen von $MgSO_4$ in ber. Menge; es entsteht sofort ein kristallinischer Nd.; vermischt man die Lsgg. in der Hitze, so ist der Nd. gallertartig und wird

erst nach langem Stehen kristallinisch. Man wäscht mit W. bis zum Verschwinden der Rk. auf H_2SO_4 aus. — Mikrokristallinische, rhombische, oder durch Abstumpfung der Kanten scheinbar hexagonale Täfelchen. Löslich in 15000 T. W., wl. in Essigsäure, ll. in $H_4P_2O_6$ oder HCl. Luftbeständig; verliert bei 110° 10 Mol. H_2O, ein weiteres erst bei 170°, das letzte bei noch höherer Temp. unter teilweiser Zersetzung. SALZER (*Ann.* 232, (1886) 116); nachgeprüft von RAMMELSBERG (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 157).

			SALZER (Mittel).
$2MgO$	80	18.96	
P_2O_4	126	29.86	29.77
$12H_2O$	216	51.18	ca. 49
$Mg_2P_2O_6,12H_2O$	422	100.00	

			RAMMELSBERG.
2Mg	48	11.37	11.28
2P	62	14.69	14.62
6O	96	22.74	
$12H_2O$	216	51.20	
$Mg_2P_2O_6,12H_2O$	422	100.00	

β) *Mit* 24 *Mol.* H_2O. — Man löst α) in Essigsäure unter Zusatz von einigen Tropfen HCl und dampft stark ein. Undeutliche Kristalle. Verliert bei 200° 12 Mol. H_2O; gef. 33.3%, ber. 33.85%. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
2Mg	48	7.52	7.74
2P	62	9.72	10.00
6O	96	15.05	
$24H_2O$	432	67.71	
$Mg_2P_2O_6,24H_2O$	638	100.00	

b) *Saures.* $MgH_2P_2O_6,4H_2O$. — Durch Digestion von $BaH_2P_2O_6$ mit einer wss. Lsg. von $MgSO_4$ oder durch Auflösen von 1 Mol. $Mg_2P_2O_6$ in 1 Mol. $H_4P_2O_6$. Die verd. Lsg. läßt sich unverändert kochen. Sie liefert bei Eindunsten erst bei relativ starker Konzentration kristallinische Rinden der Verb., welche sich, einmal ausgeschieden, erst in 200 T. W. wieder lösen. Luftbeständig; verliert das Kristallwasser bei 150° bis auf einen kleinen Rest und verglimmt bei höherem Erhitzen. SALZER (*Ann.* 232, (1886) 116). — $Na_2H_2P_2O_6$ fällt eine k. Lsg. von $MgSO_4$ nicht; beim Erwärmen entsteht ein pulveriger Nd., der beim Abkühlen teilweise wieder verschwindet und auch in NH_4Cl vollständig löslich ist. Enthält die Lsg. von $MgSO_4$ bereits vorher NH_4Cl, so entsteht auch beim Kochen keine bleibende Trübung; gießt man umgekehrt die Lsg. von $MgSO_4$ in eine solche von $Na_2H_2P_2O_6$, so verhindert die Ggw. von NH_4Cl die B. eines Nd. nicht. — Wss. $H_4P_2O_6$ gibt mit $MgSO_4$ erst nach Zusatz von NH_3 einen Niederschlag. SALZER (*Ann.* 187, (1877) 329).

			SALZER.	
MgO	40	15.62		
H_2O	18	7.04		
P_2O_4	126	49.22	49.77	48.90
$4H_2O$	72	28.12	27.30	28.39
$MgH_2P_2O_6,4H_2O$	256	100.00		

E. *Magnesiumorthophosphat.* a) *Normales.* $Mg_3(PO_4)_2$, *mit* 5, 7, 8 *und* 22 *Mol.* H_2O. — Mit 8 Mol. H_2O natürlich als *Bobierrit.* Findet sich ferner in geringer Menge in Getreidesamen, in den Knochen, Blasensteinen und Bezoaren. Scheidet sich zuweilen aus pathologischem und normalem Harn ab. Vgl. STEIN u. TOLLENS (*Ann.* 187, (1877) 79). — α) *Bildung und Darstellung.* — B. aus $Mg_2P_2O_7$ vgl. daselbst. — MgO nimmt in einer Atmosphäre von PCl_5-Dampf um 120 bis 136% an Gewicht zu und bildet kleine, perlglänzende, rhombische Tafeln eines chlorfreien Phosphates, welches sich langsam in HNO_3 löst. DAUBRÉE (*Ann. Min.* [4] 19, 684; *J. B.* 1851, 16). Entsteht vielleicht nach: $8MgO + 2PCl_5 = Mg_3(PO_4)_2 + 5MgCl_2$: ber. Zunahme 130.3%. — 1. Man fällt eine Lsg. von $MgSO_4$ durch eine solche von Na_3PO_4. Der bei 100° getrocknete Nd. enthält 5 Mol. H_2O. GRAHAM (*Phil. Mag. Ann.* 2, (1827) 20); GREGORY (*Ann.* 54, (1845) 98). Die Wärmetönung beim Umsatz von Na_3PO_4 mit $MgSO_4$ setzt sich aus zwei Faktoren zusammen: beim anfänglichen Ausfallen des amorphen Nd. werden 4.86 Kal. gebunden, bei der Umwandlung in ein kristallinisches Prod. werden alsdann in fünf bis sechs Minuten 12.98 Kal. frei; im ganzen verläuft also die Rk. unter Entwicklung von 8.12 Kal. Die analogen Zahlen für die Umsetzung zwischen $MgCl_2$ und Na_3PO_4 sind: —4.44 Kal.; +12.18 Kal., also +7.74 Kal. Die Neutralisationswärme

zwischen $Mg(OH)_2$ und gelöster H_3PO_4 zu $Mg_3(PO_4)_2$ beträgt für das amorphe 57.80, für das kristallisierte 83.00 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **103**, 911; *J. B.* **1886**, 208). — 2. Man vermischt sehr verd. Lsgg. von Na_2HPO_4 und $MgSO_4$, oder versetzt die Mischung konzentrierterer Lsgg. mit $NaHCO_3$ bis zur schwach alkal. Rk. Der kristallinische Nd. bildet sich innerhalb 12 bis 24 Stunden. Vorteilhaft verwendet man 15 g krist. Na_2HPO_4 in 200 ccm H_2O und setzt hierzu 3.7 g $MgSO_4$ in zwei 1 H_2O. STEIN u. TOLLENS. — 3. Man fällt $MgSO_4$ (α) oder $MgCl_2$ (β) mit einem Gemisch von Na_2HPO_4 und $Na_2B_4O_7$. Der anfangs flockige Nd. wird beim Verweilen unter der Fl. kristallinisch; er ist mit k. W. chlorfrei zu waschen. KRAUT. — 4. Man kocht $MgHPO_4$ wiederholt mit neuen Mengen von W. aus, so lange dieses noch saure Rk. annimmt. SCHAFFNER (*Ann.* **50**, (1844) 145). DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 430; *J. B.* **1860**, 72) erhitzt $MgHPO_4$ mit W. auf 120°, mit oder ohne Zusatz von $MgCl_2$.

β) *Eigenschaften und Verhalten.* — Nach 4) dargestellt schweres, geschmackloses Pulver. Nach 3) dargestellt verliert es über konz. H_2SO_4 43.8 %, bei 100° noch 10.86 %, dann beim Glühen 4.77 % H_2O (entspr. 16, 4 und 2 Mol.: 43.8 %; 10.9; 5.5 %). KRAUT. Aehnlichen, doch nicht konstanten Verlust beobachteten STEIN u. TOLLENS. Nach 4) dargestellt verliert es bei 100° fast kein, bei 180° 23 %, beim Glühen noch 9.10 % H_2O (entspr. 5 und 2 Mol.; ber. hierfür 23.19 und 9.28 %). SCHAFFNER. — a : b : c = 0.76 : 1 : 0.74; β = 106° ca. Prismen von {110} und {010} mit {11$\bar{1}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 72°; (11$\bar{1}$) : (010) = 59'; [11$\bar{1}$·010] : [110·010] = 54°. SCHULTEN. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 829). — Eigentümlicherweise verliert der künstliche Bobierrit, $Mg_3(PO_4)_2,8H_2O$ bei 100° noch nichts von seinem Kristallwasser, während die Verb. $Mg_3(PO_4)_2,22H_2O$ bei dieser Temp. schnell 18 Mol. verliert und dann langsam noch weiter entwässert wird. DE SCHULTEN (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 724; *C.-B.* **1903**, II, 612). — Verglimmt bei völligem Entwässern. SCHAFFNER. — Schmilzt bei Weißglut zu einem klaren Glase, welches in Säuren ll. ist. GRAHAM, GREGORY. — Beim Glühen mit Alkalisulfat entsteht kein MgO, sondern ein Alkalimagnesiumdoppelphosphat. GRANDEAU (*Compt. rend.* **95**, 921; *J. B.* **1882**, 279; *Compt. rend.* **100**, 1134; *J. B.* **1885**, 436). — Ll. in Säuren außer in Essigsäure. SCHAFFNER. 1 l H_2O löst in sieben Tagen 0.1 g geglühtes, 0.205 g frisch gefälltes $Mg_3(PO_4)_2$. VÖLCKER (*Rep. Br. Assoc.* **1862**, *Rep.* 169; *J. B.* **1862**, 131). Bei Gehalt von 2 g NaCl löst ein 1 H_2O 75.8 mg, bei Gehalt von 3 g $NaNO_3$ 61.9 mg $Mg_3(PO_4)_2$. LIEBIG (*Ann.* **106**, 185; *J. B.* **1858**, 501). — In W. verteiltes $Mg_3(PO_4)_2$ absorbiert erhebliche Mengen von SO_2, wobei eine ölartige Lsg. entsteht. Ueberschüssig bleibendes $Mg_3(PO_4)_2$ verändert seine Zus. hierbei nicht. Die Lsg. enthält auf 1 Mol. $Mg_3(PO_4)_2$ 4.3 Mol. SO_2; sie scheidet beim Stehen im Vakuum $MgHPO_4$ in Kristallen ab; die gleiche Verb., jedoch mit geringerem Wassergehalt, scheidet sich bei Zusatz von etwas Na_2CO_3 allmählich in Nadeln ab. Auch durch Kochen erhält man eine Fällung von $MgHPO_4$, gleichzeitig mit etwas $MgSO_3$. GERLAND (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 126; *J. B.* **1871**, 280); vgl. auch ROTONDI (*Ber.* **15**, 1441; *J. B.* **1882**, 272).

	Berechnet von KRAUT.		Nach 4) SCHAFFNER.
3MgO	120	30.93	31.88
P_2O_5	142	36.59	37.00
$7H_2O$	126	32.48	32.10
$Mg_3(PO_4)_2,7H_2O$	388	100.00	100.00

Lufttrocken nach 2) u. 3)	Ber. von KRAUT.	STEIN u. TOLLENS.	KRAUT. α)	KRAUT. β)
3MgO	18.24	18.40	18.84	18.04
P_2O_5	21.58	21.89	21.22	22.11
$22H_2O$	60.18	60.02	59.45	59.47
$Mg_3(PO_4)_2,22H_2O$	100.00	100.31	99.51	99.62

DEBRAY's Verb. enthielt 35.2 % MgO, 25.6 % H_2O; ber. für $Mg_3(PO_4)_2,5H_2O$ 34.09 % MgO, 25.47 % H_2O.

b) $MgHPO_4$ (²/₃ *gesättigtes*). — Findet sich in den menschlichen Fäces. — α) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Man erhitzt eine Lsg. von $MgCO_3$ in etwas überschüssiger H_3PO_4 einige Stunden lang im Rohr auf 225°. Mikroskopische Kristalle, welche sich im polarisierten Licht scheinbar als

rhombisch erweisen, in Wahrheit jedoch aus monoklinen Vierlingen bestehen. Isomer mit $Mg_2P_2O_7,3H_2O$, verliert jedoch zum Unterschied von diesem bei 100° noch kein Wasser. Ll. in h. verd. Säuren. D.[15] 2.326. DE SCHULTEN (*Compt. rend.* **100**, (1885) 877).

		DE SCHULTEN.
MgO	28.98	28.33
P_2O_5	51.45	51.10
H_2O	19.57	20.34
$MgHPO_4,H_2O$	100.00	99.77

β) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — 1. Man vermischt die Lsgg. von 2 T. $MgSO_4$ in 32 T. H_2O und von 3 T. $Na_2HPO_4,12H_2O$ in 32 T. H_2O und läßt bei einer Temp. oberhalb 36° 24 Stunden lang stehen. Hierbei fällt die Verb. in Nadeln aus. FOURCROY (*Ann. Chim.* **2**, (1789) 278); RIFFAULT (*Ann. Chim. Phys.* **19**, (1821) 90); GRAHAM (*Phil. Mag. Ann.* **2**, (1827) 20; *Ann.* **29**, (1839) 24); SCHAFFNER (*Ann.* **50**, (1844) 145); REISCHAUER (*N. Repert. Pharm.* **12**, 43; **14**, 57; *J. B.* **1865**, 175). Bei Anwendung sehr verd. Lsgg. kann die Verb. a) erhalten werden; vgl. diese. Ebenso fällt $Mg_3(PO_4)_2$ aus, wenn man den durch Vermischen konz. Lsgg. entstehenden amorphen Nd. in überschüssigem $MgSO_4$ löst und kocht. H. ROSE (*Pogg.* **76**, (1849) 24); FRESENIUS (*Qualitat. Anal.* 13. Aufl. 117). — 2. Man neutralisiert wss. H_3PO_4 mit $MgCO_3$, wobei *δ*) ausfällt, filtriert, und kocht das Filtrat, wobei *β*) sich in kleinen, glänzenden Kristallen abscheidet. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 430; *J. B.* **1860**, 72). Nur *β*) erhält man, wenn man sd. wss. H_3PO_4 mit MgO oder $MgCO_3$ bis zur schwach sauren Rk. der Fl. versetzt. STRUVE (*Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 290). — 3. Durch Digestion von $MgH_4(PO_4)_2,2H_2O$ in festem Zustande oder in Lsg. mit viel A., besonders leicht bei 100°. STOCKLASA (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 74). — 4. Die gleiche Zus. besitzen die aus der Lsg. von $Mg_3(PO_4)_2$ in wss. SO_2 im Vakuum sich abscheidenden Nadeln; die bei Zusatz von Na_2CO_3 zu dieser Lsg. ausfallenden Kristalle sind wasserärmer und enthalten 24.61 % MgO, 43.25 % P_2O_5 und 32.14 % H_2O. GERLAND (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 127). — Kleine glänzende Kristalle, DEBRAY; Nadeln, FOURCROY, RIFFAULT, GRAHAM, SCHAFFNER, GERLAND. U. Mk. schön ausgebildete Rhomben und sechsseitige Tafeln. Weder an der Luft noch bei 100° veränderlich. STRUVE. — Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.9548 : 1 : 0.9360. An natürlichen Kristallen vorherrschend a{100} und b{010}, mit r{101}, d{102}, c{001} u. a. $(111):(1\bar{1}1)$ = 67°31'; $(111):(\bar{1}11)$ = 71°11', $(111):(11\bar{1})$ = 72°50'; $(102):(\bar{1}02)$ = 52°14'; (021):(010) = 28°6½. Vollkommen spaltbar nach b), unvollkommen nach c). SCHMIDT. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 834).

	Berechnet von STOCKLASA.	CHEVRON u. DROIXHE.	STOCKLASA.	GERLAND.	STRUVE.	DEBRAY.
MgO	22.98	62.86 (MgO + P_2O_5)	22.56	23.14		22.9
P_2O_5	40.81		41.02	39.21		
H_2O	36.21	36.68	36.40	36.75	36.41	36.5
$MgHPO_4,3H_2O$	100.00	99.54	99.98	99.10		

γ) *Mit* 4.5 *Mol.* H_2O. — Die beim Stehenlassen von $MgCO_3$ mit H_3PO_4 im Laufe einiger Tage sich abscheidenden Kristalle enthielten 45.5 % H_2O; ber. für 4.5 Mol. 44.8 %. DEBRAY.

δ) *Mit* 7 *Mol.* H_2O. — Durch Umsetzung zwischen $MgSO_4$ und Na_2HPO_4 wie bei *β*) beschrieben, jedoch unterhalb 36°. FOURCROY, RIFFAULT, GRAHAM, SCHAFFNER, REISCHAUER. Die Lsg. von MgO in H_3PO_4, BERGMAN (*Opuscula* **1**, 365), oder das Gemisch von Magnesiumacetat mit H_3PO_4, BERZELIUS, liefert bei langsamem Verdunsten Kristalle, welche wohl die gleiche Zus. besitzen. Auch durch Digestion einer Lsg. von KH_2PO_4 mit MgO oder $Mg(OH)_2$, Filtrieren und Stehenlassen des Filtrates bei gewöhnlicher Temperatur. CHEVRON u. DROIXHE (*Bull. Acad. Belg.* [3] **16**, (1888) 473).

Bei der Umsetzung zwischen $MgSO_4$ und Na_2HPO_4 werden beim Ausfallen des amorphen Nd. 0.79 Kal. gebunden, darauf beim Uebergang desselben in die kristallisierte Form 1.80 Kal. frei; bei der Umsetzung werden also im ganzen 1.01 Kal. frei und die Neutralisationswärme von H_3PO_4 mit $Mg(OH)_2$ zu $MgHPO_4$ beträgt je nach dem Zustande des Salzes 25.30 bzw. 27.10 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **103**, 911; *J. B.* **1886**, 208). — Kleine, sechsseitige Säulen und Nadeln. Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.4451 : 1 : 0.2177; β = 94°18'. Täfelchen nach b{010} mit den Randflächen q{120}, p{110}, l{140}, n{131}, ω{111}. HAUSHOFER (*Z. Kryst.* 7, (1887) 259). GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 836). — Nach SCHAFFNER geschmacklos, nach FOURCROY von schwach kühlendem und süßlichem Geschmack. Auch das aus konz. Lsg. gefällte amorphe Salz wird beim Einleiten von CO_2 kristallinisch. PERCY (*Phil. Mag.* [3] **26**, 194; *J. B.* **1849**, 230). Ueber die Wärmetönung dieser Umwandlung vgl. oben. — Fluoresziert weder in Röntgen- noch in Becquerelstrahlen. BARY (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). — Verwittert schnell an der Luft und verliert bei 100° 4 Mol. H_2O (gef. 29.00%; ber. 29.27%, SCHAFFNER). GRAHAM. Das Heptahydrat geht selbst im geschlossenen Raume in das Trihydrat über, wobei es feucht wird; dieses verändert sich dann, gleichgültig ob es auf diese Weise oder durch Fällung in w. Lsg. erhalten wurde, über konz. H_2SO_4 nicht mehr. Wird aber das Heptahydrat in noch feuchtem Zustande oder wenigstens noch unverändert in den Exsikkator gebracht, so verliert es 5.5 Mol. H_2O (der Rückstand ergab 75.67% $Mg_2P_2O_7$; ber. 75.51%); dieser Rückstand nimmt beim Liegen an feuchter Luft nicht wieder ganz die dem Trihydrat entsprechende Menge W. auf. REISCHAUER. Nach STRUVE soll die Verb. je nach Art der Darst. bei 100° entweder 4 Mol. (30.99%) oder 4.5 Mol. (32.72%) H_2O verlieren. Seine Kristalle scheinen jedoch Mutterlauge enthalten zu haben; sie zeigten Streifungen, deren Auftreten er durch Einlagerung von Fremdsubstanzen erklärt. Oberhalb 100° verliert auch das Trihydrat Wasser. STRUVE. Es verliert, wenn bei 100° getrocknet, bei 176° den Rest des Kristallwassers (21.75% bei 190°, SCHAFFNER), bei höherer Temp. geht es in $Mg_2P_2O_7$ über. GRAHAM.

Das Trihydrat löst sich in 4000 T. H_2O. STRUVE. Bei mehrtägigem Stehenlassen mit k. W. löst sich 1 T. krist. $MgHPO_4$ in 322 T. k. Wasser; die Lsg. trübt sich bei 40° und erscheint bei 100° milchig infolge Abscheidung von sehr voluminösem, amorphem, sonst aber unverändertem Salz; die sd. Lsg. enthält ein T. der Verb. nur noch in 498 T. Wasser. Beim Erkalten löst sich ein Teil der gefällten Verb. wieder auf. GRAHAM. — Kocht man anhaltend mit oft erneuerten Mengen W., so lange dieses noch saure Rk. annimmt, so erhält man eine Fällung von $Mg_3(PO_4)_2$, während $MgH_4(PO_4)_2$ in der sauren Lsg. bleibt. SCHAFFNER. Auch durch Erhitzen mit W. auf 120° erhält man $Mg_3(PO_4)_2$ und saures Phosphat. DEBRAY. — In W., welches Spuren von Säuren, auch von Oxalsäure oder Essigsäure enthält, ist die Löslichkeit stark erhöht; diese Lsgg. trüben sich nicht beim Kochen. GRAHAM. — Sll. in wss. SO_2; bei Anwendung einer zur Lsg. ungenügenden Menge S. wird es kristallinisch, ohne daß sich die Zus. ändert. Die Lsg. verliert im Vakuum schnell das SO_2 und scheidet Kristalle ab. GERLAND (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 127; *J. B.* **1871**, 280). — Die gefällte Verb. nimmt NH_3 auf und verwandelt sich in $(NH_4)MgPO_4$. LESUEUR (*Compt. rend.* 59, 191; *J. B.* **1864**, 193). Sie absorbiert NH_3 aus seinen Lsgg. nur sehr unvollständig. PAVESI u. ROTONDI (*Ber.* 7, (1874) 818); die bei 100° getrocknete Verb. absorbiert NH_3 nicht mehr. LUTSCHAK (*Ber.* **5**, (1872) 31).

	Berechnet von CHEVRON u. DROIXHE.	Berechnet von SCHAFFNER.	CHEVRON u. DROIXHE.
2MgO	16.26	16.68	45.11
P_2O_5	28.86	29.32	
H_2O	3.66	3.50	54.30
$14H_2O$	51.22	50.70	
$MgHPO_4,7H_2O$	100.00	100.20	99.41

Bereits GRAHAM sowie RIFFAULT hatten die gleiche Zus. gefunden.

c) $MgH_4(PO_4)_2$. (1/3-*gesättigtes.*) α) *Wasserfrei.* — Durch Entwässern des wasserhaltigen bei 110 bis 170°. — Weiße, undurchsichtige, Kristalle. Löst sich langsam, jedoch ohne Zers. in fünf T. Wasser. An der Luft unveränderlich, nicht hygroskopisch. — Bei höherem Erhitzen zersetzt es sich

bei 175° nach: $4MgH_4(PO_4)_2 = 3MgH_4(PO_4)_2 + MgH_2P_2O_7 + H_2O$;
bei 184° nach: $4MgH_4(PO_4)_2 = 2MgH_4(PO_4)_2 + 2MgH_2P_2O_7 + 2H_2O$;
bei 196° nach: $4MgH_4(PO_4)_2 = MgH_4(PO_4)_2 + 3MgH_2P_2O_7 + 3H_2O$;
bei 205° nach: $4MgH_4(PO_4)_2 = 4MgH_2P_2O_7 + 4H_2O$.

Stocklasa (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 67).

		Stocklasa.
MgO	18.34	18.39
P_2O_5	65.15	65.23
H_2O	16.51	16.14
$MgH_4(PO_4)_2$	100.00	99.76

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Reines MgO wird mit reiner konz. H_3PO_4, D. 1.4, auf dem Wasserbade behandelt, so daß das Gemisch noch 5 bis 7% freie H_3PO_4 enthält. Alsdann wird auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft, abgekühlt, das ausgeschiedene mit Ae. gewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepreßt, wieder mit Ae. gewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepreßt, wieder mit Ae. gewaschen, und dies so lange fortgesetzt, bis der Ae. keine H_3PO_4 mehr aufnimmt; schließlich trocknet man im Luftstrome. — Kleine, kugelförmige, aus radial gruppierten Kriställchen bestehende Aggregate. An der Zimmerluft nicht besonders hygroskopisch, im Mittel 1% H_2O absorbierend; in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre absorbiert es innerhalb 24 Stunden 6 bis 7% H_2O, welche an trockner Luft wieder abgegeben werden. In wss. Lsg. wird die Verb., im Gegensatz zu $CaH_4(PO_4)_2$, nicht zersetzt, was durch Bereitung von Lsgg. verschiedener Konzentrationen erwiesen wurde. Stocklasa (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 307). Auch bei 60° findet keine Zers. der wss. Lsg. statt. A. dagegen zersetzt nach: $MgH_4(PO_4)_2, 2H_2O + H_2O = MgHPO_4, 3H_2O + H_3PO_4$; diese Zers. verläuft bei 100° und bei großem Ueberschuß an A. quantitativ. Stocklasa (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 67). — Gleichgewichtsuntersuchungen zwischen MgO, P_2O_5 und W. zeigten, daß in verd. Lsgg. die Menge der MgO mit wachsendem Gehalt an P_2O_5 zunimmt, und das $MgHPO_4.3H_2O$ stabil ist, während $MgH_4(PO_4)_2,xH_2O$ neben konz. Lsgg. beständig ist; in solchen Lsgg. die mehr als 680.7 g P_2O_5 und 155.5 g MgO im Liter enthalten, nimmt die Menge des gelösten MgO mit wachsendem P_2O_5 ab. Cameron u. Bell (*J. Phys. Chem.* **11**, 363; *C.-B.* **1907**, II, 965).

			Stocklasa.	
MgO	15.74	15.14	15.38	15.42
P_2O_5	55.90	55.60	55.55	55.61
H_2O	28.35	29.00	28.86	28.54
$MgH_4(PO_4)_2,2H_2O$	99.99	99.74	99.79	99.57

F. *Magnesiumtetraphosphat.* $3MgO,2P_2O_5$. — Durch Fällung der Na-Verb. (vgl. Bd. II, 1, S. 400) mit $MgSO_4$. Oder auch durch Zusammenschmelzen und Auslaugen mit W., in letzterem Falle in Form eines weißen, schweren Kristallpulvers. — Unschmelzbar; wird durch zu starkes Erhitzen in Säuren unlöslich. Enthält nach dem Glühen 29.64% MgO; ber. 29.70%. Fleitmann u. Henneberg (*Ann.* **65**, 331; *J. B.* **1847 u. 1848**, 361).

G. *Magnesiumpyrophosphat.* a) *Normales.* $Mg_2P_2O_7,3H_2O$. — Hinterbleibt beim Erhitzen von $MgHPO_4$ oder von $(NH_4)MgPO_4$. — Eine wss. Lsg. von $H_4P_2O_7$ gibt mit $MgSO_4$ bei Ggw. von NH_4Cl und NH_3 einen in viel W. l. Nd. $Na_4P_2O_7$ gibt mit $MgSO_4$ einen Nd., welcher im Ueberschuß jedes der beiden Fällungsmittel löslich ist, beim Kochen aber wieder erscheint und dann beim Erkalten nicht wieder

verschwindet. H. Rose (*Pogg.* 76, (1849) 16). Wach (*Schw.* 59, (1830) 297) erhielt erst auf Zusatz von Ammoniumkarbonat eine Fällung, welche nur spurenweise NH_3 enthielt und im Ueberschuß von Ammoniumkarbonat löslich war. — Die Lsg. von MgO in $Na_2H_2P_2O_7$ erstarrt beim Erhitzen unter Abscheidung von $Mg_2P_2O_7$ zu einer Gallerte. Schwarzenberg (*Ann.* 65, 146; *J. B.* **1847** u. **1848**, 348). Durch Auflösen in wss. SO_2 und Kochen erhält man die Verb. als Kristallpulver, Schwarzenberg, auch unter der Fällungsflüssigkeit wird es durchscheinend und mikrokristallinisch. Popp (*Z. Chem.* [2] 6, 305; *J. B.* **1870**, 316).

D.[22] 2.598; D.[18] 2.559 [wohl des wasserfreien]. Clarke u. Lewis (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, 281; *J. B.* 1877, 45). — Fluoresziert weder in Röntgen- noch in Becquerelstrahlen. Bary (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). — Die kristallinische sowohl wie die amorphe gefällte Verb. verliert das W. vollkommen bei 100°. Schwarzenberg. Das vollständig entwässerte Salz erglüht bei Rotglut, wobei es amorph wird. Popp. Das durch Glühen erhaltene Salz bildet eine weiße, poröse M., welche nach Fourcroy bei starker Glühhitze zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Beim Erhitzen mittels 300 Amp. und 65 Volt zersetzt es sich unter B. von gelbem P und MgO. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 1429; *J. B.* **1893**, 202). — Durch H wird es bei Weißglut unter Entwicklung von P und PH_3 in $Mg_3(PO_4)_2$ verwandelt. Struve (*J. prakt. Chem.* 79, 349; *J. B.* **1860**, 73). Aus Lsgg., welche NH_3 enthalten, nimmt es kein NH_3 auf. Pavesi u. Rotondi (*Ber.* 7, (1874) 818). — Beim Schmelzen mit überschüssigem Na_2CO_3 verwandelt es sich vollständig in Orthophosphat. H. Rose (*Pogg.* 76, (1849) 20). Ebenso wirkt längeres Kochen mit konz. H_2SO_4. Weber (*Pogg.* 73, 137; *J. B.* **1847** u. **1848**, 947). Beim Erhitzen mit H_2SO_4 verwandelt es sich in „Magnesiumpyrosulfophosphat". Pellet (*Ann. chim. anal. appl.* 6, 211; *C.-B.* **1901**, II, 233). — Ll. (schwer löslich, Graham) in HCl und HNO_3. Fresenius; wird aus dieser Lsg. auch durch anhaltendes Kochen mit NH_3 nicht ganz vollständig als $(NH_4)MgPO_4$ gefällt. Weber. Fresenius (*Quantitat. Anal.*, 6. Aufl., **1**, 159). Aus der Lsg. in HNO_3 kristallisiert nach dem Eindampfen zur Sirupsdicke und dem Stehenlassen über Schwefelsäure $Mg(NO_3)_2$. Campbell (*Phil. Mag.* [4] 24, 380; *J. B.* **1862**, 134). Verdampft man völlig zur Trockne, so hinterbleibt eine weiße, sauer reagierende, gummiartige Masse. Luck (*Z. anal. Chem.* **13**, 255; *J. B.* **1874**, 220). Vgl. die Verb. $2MgO,H_2O,P_2O_5,NO_2$.

Geglüht.			Schwarzenberg. Amorph.	Kristalle.
2MgO	80	35.9	35.61	35.8
P_2O_5	142.8	64.1	63.57	63.9
$Mg_2P_2O_7$	222.8	100.0	99.18	99.7

Beim Glühen verlor die Verb. 20.32 und 20.64% H_2O; ber. für 3 Mol. 19.52%. Schwarzenberg.

b) *Saures.* $MgH_2P_2O_7$. — Durch Erhitzen von $MgH_4(PO_4)_2$ auf 205°. Der Gesamtwasserverlust von $MgH_4(PO_4)_2,2H_2O$ beträgt nach zweistündigem Erhitzen

bei Temp.:	210	220	230	240	250	260	270	280	290	295	300	303°
% H_2O:	22.04	22.42	23.07	23.28	23.34	23.64	23.62	23.66	25.80	26.99	28.07	28.50

ber. für $MgH_2P_2O_7$ 21.26%; für $Mg(PO_3)_2$ 28.35%. Stocklasa (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 70).

H. *Magnesiummetaphosphate.* a) $Mg(PO_3)_2$. — Scheidet sich bei längerem Erhitzen von $MgCO_3$ mit überschüssiger H_3PO_4 (oder von magnesiumhaltiger, aus Knochenasche bereiteter H_3PO_4, in diesem Falle früher als das Natriummagnesiummetaphosphat, vgl. dieses) auf 316° als weißes Pulver aus; unl. in W. und verd. Säuren, l. in konz. H_2SO_4. Maddrell (*Ann.* 61, 62; *J. B.* **1847** u. **1848**, 355). Entsteht auch beim Erhitzen von $MgH_4(PO_4)_2$ auf 305° als glasartige, weiße Masse. Stocklasa (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 70). — Verändert sich nicht bei tagelangem Digerieren mit Alkalikarbonaten oder -orthophosphaten; daher ist

nicht zu entscheiden, welche Modifikation der Metaphosphorsäure die Verb. enthält. FLEITMANN (*Pogg.* 78, (1849) 352).

	Berechnet von STOCKLASA.	MADDRELL.	STOCKLASA.
MgO	21.98	22.47	21.64
P_2O_5	78.02		77.68
$Mg(PO_3)_2$	100.00		99.32

b) *Magnesiumdimetaphosphat.* MgP_2O_6. *α) Wasserfrei.* — Entsteht wie das analoge Ba-Salz (vgl. S. 90) bei Anwendung von $MgCO_3$. Weißes, kristallinisches Pulver. Wird von H_2SO_4 verhältnismäßig leicht zerlegt und auch von HCl und HNO_3 stark angegriffen. Gibt nach dem Schmelzen bei schnellem Erkalten eine glasige M., bei langsamem kristallinisches Tetrametaphosphat. GLATZEL (*Dissert. Würzburg* **1880**).

		GLATZEL.
Mg	13.19	13.12
P	34.07	33.95
O	52.74	52.93
MgP_2O_6	100.00	100.00

β) Mit 4 *Mol.* (GLATZEL), 4.5 *Mol.* (FLEITMANN) H_2O. Nach TAMMANN *Trimetaphosphat*, $Mg_3(P_3O_9)_2,14H_2O$. — Versetzt man die konz. Lsg. von FLEITMANNS $(NH_4)_2P_2O_6$ mit überschüssigem $MgCl_2$, so erscheinen nach einigem Stehen Kristalle der Verb., welche sich in W. nicht lösen und durch Säuren zersetzt werden. FLEITMANN (*Pogg.* **78**, 259; *J. B.* **1849**, 238). Rundliche Kristalle. GLATZEL. — Verliert bei 100° etwa 2 % H_2O, beim Glühen den Rest des H_2O, gleichzeitig mit P_2O_5, ohne auch bei starkem Glühen zu schmelzen. FLEITMANN. Verliert beim Glühen unter Verlust des W. kein P_2O_5, schmilzt bei starkem Erhitzen und erstarrt bei langsamem Abkühlen zu Tetrametaphosphat. GLATZEL. Die geglühte Verb. wird durch Alkalikarbonate und -orthophosphate nicht verändert. FLEITMANN. Ziemlich ll. in konz. H_2SO_4; bildet beim Kochen damit H_3PO_4. GLATZEL.

	Berechnet von FLEITMANN.	FLEITMANN.		TAMMANN.
2MgO	15.22	14.96		
$2P_2O_5$	53.99			
$9H_2O$	30.99	30.57	31.86	31.15
$MgP_2O_6,4.5H_2O$.	100.00			

TAMMANN's Formel (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 423) erfordert 31.56 % H_2O.

	Berechnet von GLATZEL.	GLATZEL. Gefunden.	FLEITMANN. Bei 100° getrocknet.
Mg	9.45	9.41	
P	24.41	24.32	
H_2O	28.35	28.39	28.59

c) *Magnesiumtrimetaphosphat* (LINDBOM). $Mg_3(P_3O_9)_2$, *mit* 12 *und* 15 *Mol.* H_2O; (vgl. auch b, *β*). — Kristallisiert aus den gemischten Lsgg. von 2 T. $MgCl_2$, $6H_2O$ und 1 T. $Na_3P_3O_9$ bei 20 bis 30°, bald mit 12, bald mit 15 Mol. H_2O. — Kristallrinden, welche sich in W. schwierig lösen. Enthält nach dem Trocknen im Wasserbade noch etwa 10.5 Mol. H_2O und wird beim Glühen wasserfrei, ohne zu schmelzen. Hierbei wird der Rückstand selbst in sd. HCl unlöslich — Neutral; die wss. Lsg. wird durch Na_3PO_4 erst auf Zusatz von NH_3 gefällt. LINDBOM (*Lunds Univers. Årsskr.* **1874**, Nr. 10).

		LINDBOM.
3MgO	15.75	15.84
$3P_2O_5$	55.90	54 95
$12H_2O$	28.35	28.93
$Mg_3(P_3O_9)_2,12H_2O$	100.00	99.72

		LINDBOM.
3MgO	14.71	15.25
$3P_2O_5$	52.21	52.55
$15H_2O$	33.08	32.99
$Mg_3(P_3O_9)_2,15H_2O$	100.00	100.79

d) *Magnesiumtetrametaphosphat.* $Mg_2P_4O_{12}$. α) *Wasserfrei.* — Entsteht wie das analoge Ba-Salz (vgl. S. 91). Ziemlich große Kristalle, sich bei langsamem Erkalten der Schmelze in sternförmigen Gruppen abscheidend. Unl. in H_2O, etwas angreifbar durch HCl, leichter von HNO_3, besonders aber von konz. H_2SO_4. Gibt bei tagelangem Digerieren mit Alkalikarbonat Alkalitetrametaphosphat. GLATZEL.

		GLATZEL.	
Mg	13.19	13.08	13.20
P	34.07	34.15	
O	52.74	52.77	
$Mg_2P_4O_{12}$	100.00		

β) *Mit* 10 *Mol.* H_2O. — Aus verd. Lsg. von $(NH_4)_4P_4O_{12}$ mit überschüssigem $MgCl_2$. Kleine, weiße Kriställchen. Löslich in 70 T. W., zersetzlich durch Säuren, besonders durch sd. konz. H_2SO_4. Verliert beim Glühen 10 Mol. H_2O, erstarrt nach dem Schmelzen bei langsamem Erkalten unverändert, bei schnellem Erkalten glasig. GLATZEL.

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.
Mg	8.82	8.76
P	22.79	22.67
H_2O	33.09	33.20

e) *Magnesiumhexametaphosphat.* — Eine wss. Lsg. von $H_6P_6O_{18}$ fällt aus einer NH_4Cl-haltigen Lsg. von $MgSO_4$ einen in viel W. l. Niederschlag. H. ROSE (*Pogg.* **76**, (1849) 3). $Na_6P_6O_{18}$ fällt aus einer Lsg. von Magnesiumacetat, nicht aber aus einer solchen von $MgSO_4$, einen weichen, klebrigen Nd. GRAHAM. $MgSO_4$ wird auch beim Kochen nicht gefällt; bei Ggw. einer genügenden Menge $Na_6P_6O_{18}$ gibt auch NH_3 mit $MgSO_4$ keine Fällung. ROSE. Vgl. auch Ammoniummagnesiummetaphosphat, S. 449.

III. Magnesium, Phosphor und Stickstoff. *Uebersicht:* A bis E. Derivate von Stickstoff enthaltenden Phosphorsäuren, S. 445, 446. — F. Ammoniummagnesiumphosphit, S. 446. — G. Ammoniummagnesiumsubphosphat, S. 446. — H. Ammoniummagnesiumorthophosphat, S. 446. — I. Ammoniummagnesiummetaphosphat, S. 449. — K. $2MgO,H_2O,P_2O_5,NO_2$, S. 449.

A. *Imidodiphosphorsaures Magnesium.* — Amorph, voluminös, fast unl. in W., etwas leichter löslich in Lsgg. von NH_4-Salzen. STOKES (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 659).

B. *Triamidopyrophosphorsaures Magnesium.* — Erwärmt man in W. verteilte Triamidopyrophosphorsäure (vgl. Bd. I, 3, S. 230) mit einer ammoniakalischen Mg-Salzlösung und wäscht den Nd. mit NH_3-haltigem, dann mit reinem W. aus, so erhält man ein Gemenge eines zwei- und einbasischen Salzes, also ein Gemisch von $MgH_5P_2N_3O_4$ und von $MgH_2(P_2N_3O_4)_2$. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* 4, 1; *C.-B.* **1866**, 345; *J. B.* **1866**, 146).

C. *Nitrilotrimetaphosphorsaures Magnesium.* MgP_3NO_7,H_2O. — Durch Fällung der freien S. (vgl. Bd. I, 3, S. 234) mit Mg-Salzen. Oeliger Nd., sich beim Schütteln zu größeren Tropfen zusammenballend, die beim Trocknen ein hartes Glas ergeben. Löst sich nicht in konz. HCl, dagegen leicht in konz. H_2SO_4 und rauchender HNO_3 auf Zusatz von Br. Mit warmem NaOH behandelt gibt es eine undurchsichtige M., ähnlich der gelatinösen Kieselsäure, welche sich in verd. Säuren löst. Wss. NH_3 oder Ammoniumkarbonat lösen nicht. Beim Erhitzen wird die Verb. undurchsichtig und entwickelt Wasserdämpfe. Verliert bei 100° nicht ganz ein Mol. H_2O. MENTE (*Ann.* **148**, (1888) 258).

	Berechnet.	MENTE. Gef. in der entwäss. Verb.
Mg	9.88	9.9
P	38.3	37.7
N	5.78	5.8

D. *Trimetaphosphimsaures Magnesium.* $Mg_3(P_3N_3O_6H_3)_2$ (?). — Durch doppelte Umsetzung erhält man eine Lsg. des Salzes, welche durch A. in amorphen Flocken gefällt wird und beim Verdunsten einen löslichen durchsichtigen Rückstand läßt. — Beim

Kochen der Lsg. erfolgt langsam Zersetzung. Durch Umsetzung der konz. Lsg. des Na-Salzes mit $MgCl_2$ entsteht kein Nd.; ist die Lsg. des Na-Salzes ziemlich konz., so gibt $Mg(CH_3CO_2)_2$ bei weiterem Zusatz von Essigsäure eine Fällung, die sich in mehr W. löst, beim Erhitzen wieder erscheint, aber beim Kochen wieder zum Vorschein kommt. Bei Ggw. von viel W. bleibt die Lsg. beim Kochen zunächst klar, gibt aber später einen kristallinischen Nd., der aus $Mg_2P_2O_7$ und imidodiphosphorsaurem Magnesium zu bestehen scheint, während H_3PO_4 in der Lsg. bleibt. Stokes (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 643).

E. *Pentametaphosphimsaures Magnesium.* α) $Mg_2H_6P_5N_5O_{10},5H_2O$. — Die Lsg. des Na-Salzes (vgl. Bd. II, 1, S. 408) wird stark mit Essigsäure angesäuert und mit Mg-Salzen gefällt. Voluminöser, amorpher Nd., unl. in W., wl. in Essigsäure. Bei 100° zu trocknen. — Ein bedeutender Teil der S. bleibt in Lsg.; auf Zusatz von A. wird ein in W. lösliches Salz mit weniger als zwei At. Mg gefällt. Stokes (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 740; *Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 46).

	Berechnet.	Stokes. Gefunden.	
Mg	9.16	9.52	10.10
P	29.26	28.82	29.05

β) $Mg(H_9P_5N_5O_{10})_2$. — Man löst α) in verd. HNO_3, fügt bis zum Eintreten eines Nd. NH_3 hinzu und filtriert. Die Lsg. ist sehr beständig, sie gibt weder beim Kochen noch beim Zusatz von NH_3, NaOH oder Karbonat einen Nd. $AgNO_3$ fällt ein amorphes Magnesiumsilbersalz mit wechselnden Mengen Ag. Beim Kochen mit Essigsäure oder nach dem Neutralisieren bildet sich sofort ein Nd. von α). Das Mg kann nur durch NH_3 und Alkaliphosphat gefällt werden. Stokes (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 740; *Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 48).

F. *Ammoniummagnesiumphosphit.* $(NH_4)_2Mg_3(HPO_3)_4,16H_2O$. — Wurde bereits von Fourcroy u. Vauquelin beobachtet. Die bei der Zers. von PCl_3 durch W. erhaltene Fl. gibt beim Versetzen mit einer Magnesiumverbindung und mit NH_3 einen kristallinischen Nd. von F), welcher bei genügender Verd. in durchsichtigen Kristallen erhalten wird. — Diese verlieren bei 230° 45.7 % H_2O und NH_3, entwickeln bei weiterem Erhitzen H und P und hinterlassen einen weißen, beim Erkalten sich an der Luft bräunenden Rückstand, welcher außer $Mg_2P_2O_7$ noch $Mg(PO_3)_2$ und vielleicht auch Mg_3P_2 enthält. Rammelsberg (*Pogg.* **131**, (1867) 367).

		Berechnet von Tiedgens.	Rammelsberg.	Tiedgens.
$(NH_4)_2O$	52	6.92	6.72	6.52
3MgO	120	15.96	15.72	16.12
$2P_2O_5$	220	29.25	29.70	29.32
$20H_2O$	360	47.87		
$(NH_4)_2Mg_3(HPO_3)_4,16H_2O$	752	100.00		

Tiedgens' Analyse nach Abzug von 1.51 % $(NH_4)MgPO_4$ ber.; dieselbe, in Kraut's Lab. ausgeführt, ist in der 6. Aufl. dieses Handb., Bd. II, 1, S. 476 zitiert.

G. *Ammoniummagnesiumsubphosphat.* $(NH_4)Mg_{1.5}P_2O_6,6H_2O$ *oder* $(NH_4)_2MgP_2O_6,6H_2O$. — Fällt man eine NH_4Cl enthaltende Lsg. von $MgSO_4$ mit $Na_4P_2O_6$, so entsteht sofort oder nach einiger Zeit ein kristallinischer Nd., welcher nach dem Auswaschen 33.52 % H_2O und 39.44 % P_2O_4 enthielt; die erstere Formel würde 39.38 % P_2O_4, die letztere 38.65 % erfordern. Eine Best. des NH_3 kam der zweiten Formel näher. Vielleicht existieren beide Verbindungen. Salzer (*Ann.* **232**, (1886) 118).

H. *Ammoniummagnesiumorthophosphat.* a) $(NH_4)_2O,5MgO,2P_2O_5,24H_2O$. — Man löst gefälltes $(NH_4)MgPO_4$ in einer unzureichenden Menge Essigsäure und läßt kristallisieren. Wohlausgebildete, meßbare Kristalle. Enthält 29.33 % P_2O_5, 20.52 % MgO, 6.15 % $(NH_4)_2O$ und 44.00 % H_2O. Gawalowski (*C.-B.* 1885, 721; *J. B.* 1885, 473).

b) $(NH_4)MgPO_4$. α) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Entsteht beim Erhitzen von β), vgl. dieses. — Kocht man gleiche Mol. $MgSO_4$ und $(NH_4)_2HPO_4$, so bildet sich anfangs $Mg_3(PO_4)_2$, welches sich dann mit dem noch vorhandenen NH_3 zu derben Würfeln oder Tafeln der Verb. α) umsetzt. — Nicht doppelbrechend; bei 100° unveränderlich. Löst sich weder in W. noch in einer Lsg. von Ammoniumcitrat. MILLOT u. MAQUENNE (*Bull. soc. chim.* [2] **23**, 238; *J. B.* **1875**, 199).

β) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Mineralisch als *Struvit*; findet sich in Darmkonkretionen, vgl. LUDWIG (*Arch. Pharm.* **143**, 136); im patagonischen Guano, DE LA PROVOSTAYE (*Compt. rend.* **53**, 442; *J. B.* **1861**, 183); fällt aus faulendem Harn aus. — Fällt aus sämtlichen Lsgg. aus, in welchen H_3PO_4, MgO und NH_3 zusammentreffen. Verwendet man MgO und NH_3 in Form normaler Salze, H_3PO_4 in Form von eindrittel- oder zweidrittel-gesättigtem Salz, so wird die Fl. sauer; es bleibt daher ein Teil der Verb. gelöst und wird durch NH_3 gefällt. GRAHAM (*Ann.* **29**, (1839) 25). RIFFAULT (*Ann. Chim. Phys.* **19**, (1821) 90). $(NH_4)NaHPO_4$ fällt Mg-Salze beim Erhitzen schnell und vollständig in dieser Form, bei Anwendung von Na_2HPO_4 und nachherigem Zusatz von NH_3 wird anfangs ein milchiger Nd. erhalten, welcher erst später unter Aufnahme von NH_3 kristallinisch wird. MOHR (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 36). GIBBS (*Chem. N.* **28**, 51; *J. B.* **1873**, 933). Auch $Mg(OH)_2$ oder $MgCO_3$ verwandeln sich beim Stehenlassen mit wss. $(NH_4)_2HPO_4$ in diese Verb.; $MgHPO_4$ geht beim Behandeln mit NH_3, NH_4SH oder Ammoniumkarbonat gleichfalls in $(NH_4)MgPO_4,6H_2O$ über, LESUEUR (*Compt. rend.* **59**, 191; *J. B.* **1864**, 193) ebenso $Mg_3(PO_4)_2$, vgl. S. 438, STEIN u. TOLLENS. $Mg_3(PO_4)_2$ gibt bei der Behandlung mit NH_3 bzw. Ammoniumsalzen $(NH_4)MgPO_4$ und $Mg(OH)_2$ bzw. das entsprechende Mg-Salz. Auch $MgHPO_4$ vermag unter B. von $(NH_4)MgPO_4$ selbst aus den Salzen der stärksten Säuren die S. in Freiheit zu setzen. ROTONDI (*Ber.* **15**, 1441; *J. B.* **1882**, 272). — Enthalten die Lsgg. das Mg in Form von Sulfat, ferner eine zur vollständigen Fällung unzureichende Menge H_3PO_4, NH_4Cl und einen großen Ueberschuß von NH_3, so ist der Nd. von $(NH_4)MgPO_4$ verunreinigt mit $Mg(OH)_2$ oder basischem Magnesiumsulfat. KUBEL (*Z. anal. Chem.* **8**, 125; *J. B.* **1869**, 860); KISSEL (*Z. anal. Chem.* **8**, 614; *J. B.* **1869**, 861). Dies tritt besonders ein, wenn die Temp. über 60° steigt. BRUNNER (*Z. anal. Chem.* **11**, 30; *J. B.* **1872**, 899). — Die Fällung ist nur dann quantitativ, wenn ein Ueberschuß von Phosphat vorhanden ist. BERZELIUS (*Pogg.* **4**, (1825) 275). Sie wird beschleunigt und vervollständigt durch Anwesenheit von freiem NH_3. FRESENIUS. Enthalten die Fl. außerdem noch überschüssiges Mg-Salz, KISSEL, oder andererseits überschüssiges Na_2HPO_4, HEINTZ (*Z. anal. Chem.* **9**, 16; *J. B.* **1870**, 963), so ist die Fällung eine ganz vollständige. — Ueber die Gleichgewichte zwischen $MgCl_2$ und Ammoniumphosphaten: BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **25**, (1902) 200; *C.-B.* **1902**, I, 518).

Die Verb. setzt sich vorzüglich an den mit einem Glasstabe geriebenen Stellen des Glasgefäßes an, WOLLASTON, und zwar in Form eines weißen, sandigen Pulvers. Größere Kristalle erhält man durch langsames Zusammenbringen der durch ein Diaphragma getrennten Lösungen. VOHL (*Ann.* **88**, (1853) 114); NONIER (*Compt. rend.* **78**, (1874) 300). Aus saurer oder neutraler Lsg. oder bei Ggw. von Ammoniumcitrat werden meßbare Kristalle erhalten. MILLOT (*Bull. soc. chim.* [2] **18**, (1872) 20); MILLOT u. MAQUENNE (*Bull. soc. chim.* [2] **23**, (1875) 238). — Rhombisch pyramidal. a : b : c = 0.5667 : 1 : 0.9121. Beobachtete Formen b{010}, r{101{, c{001}, n{02$\bar{1}$} u. a. c{00$\bar{1}$} ist meistens groß ausgebildet. (011) : (0$\bar{1}$1) = 84°44′; (120) : (1$\bar{2}$0) = 97°6′; (101) : (10$\bar{1}$) = 63°41′; (021) : (02$\bar{1}$) = 57°28′; (011) : (101) = 57°4′; (021) : (101) = 75°19½. Ziemlich vollkommen spaltbar nach c, deutlich nach b. SADEBECK. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 841). Härte des Struvits 1.5 bis 2; D. 1.66 bis 1.75. — Reagiert alkalisch. STOLBA (*C.-B.* **1876**, 727). Geschmacklos.

Verliert schon bei gewöhnlicher Temp. an der Luft NH_3. PFAFF. Verliert bei 30° an der Luft kein NH_3, wohl aber über H_2SO_4. STRUVE (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 485). Bei mehrtägigem Trocknen im Vakuum entweichen NH_3 und H_2O. WACH (*Schw.* **59**, (1830) 290). In einer Retorte entweichen beim Erhitzen auf 100° 5 Mol. H_2O, ohne daß NH_3 fortgeht, GRAHAM, gleichzeitig mit NH_3, STRUVE. Beim Erhitzen im Luftstrom auf 100° ist

der Verlust bei anhaltendem Trocknen stärker; derselbe beträgt 24.03 bis 25.4%; ber. für 5 Mol. H_2O 100 T. der bei 100° getrockneten Sbst. gaben 73.6 bis 75.97% $Mg_2P_2O_7$; $(NH_4)MgPO_4$ würde 71.61% liefern müssen. KRAUT (6. Aufl., Bd. II, 1, S. 477). Die Verb. hinterläßt nach dem Trocknen bei 100° einen Rückstand, welcher der Zus. $^3/_4NH_3.2MgO,P_2O_5,^{13}/_6H_2O$ entspricht. CHEVRON u. DROIXHE (*Bull. Acad. Belg.* [3] 16, (1888) 491). — Zerfällt bei stärkerem Erhitzen unter Verlust der Gesamtmenge des NH_3 und des H_2O zu einem Pulver, welches vor dem Lötrohr zu einem klaren Glase von $Mg_2P_2O_7$ schmilzt. Wurde das W. und NH_3 durch gelindes Erhitzen vollständig ausgetrieben, so zeigt der Rückstand bei weiterem Erhitzen ein Erglimmen. Diese Erscheinung beruht nach BERZELIUS u. FOURCROY (*Syst. de connaiss. chim.* 3, 268) auf einem Uebergang des Orthophosphats in Pyrophosphat, da der Rückstand vor dem Erglimmen mit $AgNO_3$ eine gelbe, nach dem Erglimmen aber eine weiße Fällung gibt; nach POPP (*Z. Chem.* [2] 6, 305; *J. B.* 1870, 316) beruht das Erglimmen auf einem Uebergange von der kristallinischen in die amorphe Form, da hierbei keine Gewichtsveränderung stattfindet. Gehalt an Ca-Verbb. oder an anderen Mg-Salzen, besonders aber an SiO_2, schwächt oder verhindert das Erglühen. POPP, STRUVE. Ueber ähnliche Erscheinungen bei Antimonaten vgl. Bd. III, 2, S. 695. — Beim Glühen mit Kohle wird ein Teil der Säure zu P reduziert. PFAFF. — Beim Kochen mit MgO wird das NH_3 vollständig ausgetrieben, MÄRCKER (*Z. anal. Chem.* **10**, 277; *J. B.* **1871**, 895); GRIESSMAYER (*Z. anal. Chem.* **11**, 45; *J. B.* **1872**, 45); bereits beim Kochen mit H_2O entweicht NH_3. GRIESSMAYER. Wss. Alkalikarbonate bewirken nur eine unvollständige Zersetzung. H. ROSE (*Pogg.* **95**, (1855) 437). Die Kristalle entwickeln beim Kochen mit wss. NH_4Cl 13.81% NH_3, ber. 13.85%. KRAUT (*Arch. Pharm.* [2] **111**, (1862) 101). — Bei der Digestion mit Glycerin, besonders bei erhöhter Temp., erfolgt Umwandlung in $MgHPO_4$. STRUVE.

In 1 l der folgenden Fll. löst sich $(NH_4)MgPO_4$, wasserfrei gerechnet, folgendermaßen: *Wasser* 66 mg bei 15°, FRESENIUS (*Ann.* **55**, (1845) 109); 74.1 mg bei 20.5 bis 22.5°, EBERMAYER (*J. prakt. Chem.* **60**, 41; *J. B.* **1853**, 339); 103 mg, LIEBIG; 106 mg bei Anwendung von frisch gefälltem Salz und siebentägigem Digerieren. VÖLCKER (*Rep. Br. Assoc.* **1862**, *Rep.* 169; *J. B.* **1862**, 131). Die wss. Lsg. wird durch NH_3, nicht aber durch Na_2HPO_4 gefällt. FRESENIUS. — Wss. NH_3, D. 0.961, löst bei 20.5 bis 22.5° 16.4 mg; fügt man zu 10 T. dieses verd. NH_3 noch

	3.33	5	10	30	40 T. H_2O, so löst ein 1 dieser Mischung
mg $(NH_4)MgPO_4$	19.1	22.1	23.2	27.2	32.2 bei der gleichen Temp. EBERMAYER.

Die aus 10 T. wss. NH_3, D. 0.96, und 30 T. H_2O bereitete Mischung löst bei 24-stündigem Stehen 4.98 mg; enthält die Lsg. außerdem noch 18 g NH_4Cl im l, so löst sie 13.9 mg. KISSEL (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 173); FRESENIUS (*Quantit. Anal.* 6. Aufl. **1**, 158). — Bei Abwesenheit von freiem NH_3 löst wss. NH_4Cl (5 T. H_2O, 1 T. NH_4Cl enthaltend) 133.6 mg. FRESENIUS; wss. $(NH_4)_2SO_4$, welches im l 2.2, 3.0 bzw. 10 g $(NH_4)_2SO_4$ enthält, löst bzw. 71.7, 113.0 und 147 mg; W., welches 2 g NaCl im l enthält, löst 123.4 mg, bei Gehalt von 3 g $NaNO_3$ löst es 93.1 mg. LIEBIG (*Ann.* **106**, 196; *J. B.* **1858**, 501). — 1 l W., welches 800 g CO_2 enthält, löst 1.425 g. LIEBIG. Wss. SO_2 löst reichlich und verwandelt das überschüssige, ungelöst zurückbleibende $(NH_4)MgPO_4$ in $MgHPO_4$, welches in kristallinischer Form entsteht. GERLAND (*Z. prakt. Chem.* [2] **4**, 127; *J. B.* **1871**, 280). — Auch in Essigsäure und anderen Säuren ist die Verb. leicht löslich. In sd. Ammoniumcitrat löst sie sich und kristallisiert beim Erkalten wieder in größeren Kristallen. MILLOT (*Bull. soc. chim.* [2] **18**, (1872) 20). Ammoniumcitrat löst nur Spuren, Calciumcitrat dagegen eine größere Menge der Verb. VILLE (*Compt. rend.* **75**, 344; *Bull. soc. chim.* **18**, (1872) 317). Löst sich in einer Ammoniumcitratlösung, welche 400 g Citronensäure im l enthält, im Mittel zu 0.457%; in warmer Citratlösung löst es sich bis zu 0.60%. BOLIS (*Chem. Ztg.* **27**, 1151; *C.-B.* **1904**, I, 146).

	Berechnet von KRAUT.		OTTO.		WACH.		CHEVRON u. DROIXHE.
$2NH_3$	34	6.94	6.83	6.76	7.15	7.07	6.58
$2MgO$	80	16.33	16.28	16.24	17.04	17.10	} 45.46
P_2O_5	142	28.98	28.12	28.36	29.75	29.85	
$13H_2O$	234	47.75	48.77	48.64	46.06	45.98	47.75
$(NH_4)MgPO_4,6H_2O$	490	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99

Aus Analysen von LINDBERGSON (*Schw.* **30**, (1820) 437; dieses Handb. 5. Aufl. 2, 225) hatte BERZELIUS auf ein weiteres magnesiumärmeres Salz geschlossen; die Existenz desselben wurde von WACH widerlegt.

J. *Ammoniummagnesiummetaphosphat.* a) *Ammoniummagnesiumdimetaphosphat.* $(NH_4)_2Mg(P_2O_6)_2,4H_2O$. — Aus den gemischten Lsgg. von $(NH_4)_2P_2O_6$ und $MgCl_2$. — Schön kristallisierende Verb., FLEITMANN (*Pogg.* 78, (1849) 346), welche bei 150° sämtliches W. verliert. GLATZEL (*Dissert. Würzburg* 1880). Die Richtigkeit der Angaben FLEITMANN's, daß die Verb. sechs Mol. H_2O enthält und an der Luft bereits verwittert, wird von GLATZEL bestritten, welcher auch über konz. H_2SO_4 keinen Gewichtsverlust fand. Entwickelt bei schwachem Glühen NH_3, in der Rotglut P_2O_5, schmilzt endlich und geht beim Erkalten in Tetrametaphosphat über. Wird von Säuren leicht angegriffen. GLATZEL.

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.	
NH_4	8.03	8.10	
Mg	5.36	5.32	5.13
P	27.68	27.59	
H_2O	16.07	16.26	

b) $NH_3,2MgO,2P_2O_5,9H_2O$ (?). — Man löst frisch geglühte HPO_3 unter Abkühlung in wss. NH_3 und fügt die so erhaltene Lsg. zu einer solchen von $MgSO_4$. So lange letzteres im Ueberschuß ist, löst sich der Nd. wieder auf, bei Ueberschuß an NH_4PO_3 wird er bleibend; A. fällt den noch gelöst gebliebenen Teil. Ein Ueberschuß von $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$ oder $Mg(CH_3CO_2)_2$, mit welchen der gleiche Nd. entsteht, wirkt weniger stark lösend. — Federartige Flocken, die sich zu einer fadenförmigen, terpentinartigen M. vereinigen und nach dem Waschen und Trocknen durchsichtig und spröde wie Glas erscheinen. — Sie entwickeln beim Erhitzen, indem sie sich aufblähen und in eine undurchsichtige schwammige M. verwandeln, zuerst H_2O, darauf erhebliche Mengen von NH_3; der Rückstand zeigt kein Erglimmen und schmilzt noch nicht bei der Erweichungstemperatur des Glases; er löst sich mit saurer Rk. schwierig in W. und auch schwierig in Säuren. — Die unzersetzte Verb. ist ziemlich ll. in k. W. und wird aus dieser Lsg. durch A. gefällt. Erhitzt man die k., gegen Pflanzenfarben neutrale Lsg., so fällt die Verb. terpentinähnlich aus, löst sich aber wieder beim Erkalten. In sd. W. schwillt die Verb. zu einer undurchsichtigen, schaumigen M. auf, ohne sich wesentlich zu lösen. WACH (*Schw.* 59, (1830) 297).

		WACH.
NH_3	3.13	3.12
2MgO	14.73	14.39
$2P_2O_5$	52.30	53.55
$9H_2O$	29.84	28.93
$NH_3,2MgO,2P_2O_5,9H_2O$	100.00	100.00

K. $2MgO,H_2O,P_2O_5,NO_2$. — Wird das durch Glühen von $(NH_4)MgPO_4$ erhaltene $Mg_2P_2O_7$ mit HNO_3 zur Trockne verdampft, so wird N_2O_5 in erheblicher Menge zurückgehalten, welches erst beim Erhitzen bis nahe zur Weißglut unter gleichzeitiger Verflüchtigung von $Mg_2P_2O_7$ völlig ausgetrieben wird. Die durch Abdampfen mit HNO_3 bewirkte Gewichtszunahme beträgt für 100 T. $Mg_2P_2O_7$ nach dem Erhitzen des Rückstandes auf 160° 22 bis 30 T., nach dem Erhitzen auf 215° beträgt sie 19 bis 21 T., auf 288° 13.5 bis 14.5 T.; andererseits verlieren 100 T. des bei 160° getrockneten Rückstandes beim Glühen 9 bis 15%. CAMPBELL (*Phil. Mag.* [4] 24, 380; *J. B.* 1862, 134). — Erhitzt man den beim Eindampfen von $Mg_2P_2O_7$ mit HNO_3 bis zur Trockne hinterbleibenden weißen Gummi in kleinen Anteilen im Paraffinbade, solange noch saure Dämpfe entweichen, so wird er rostbraun und es hinterbleibt beim Erkalten ein kristallinisches, weißgelbes, bei jedesmaligem Erhitzen braun werdendes Pulver, welches nach LUCK (*Z. anal. Chem.* 13, 255; *J. B.* 1874, 220) eine Verb. von NO_2 mit Magnesiumphosphat darstellt. Diese Substanz entwickelt beim Glühen W. und NO_2; Säuren entbinden unter Aufbrausen rote Dämpfe; die Lsg. in k. HNO_3 enthält Orthophosphorsäure. Dieses Pulver ist wl. in W., rötet aber feuchtes Lackmuspapier. LUCK.

		LUCK.
$Mg_2P_2O_7$	77.62	78.30
H_2O	6.29	6.44
N	4.89	4.79
O	11.19	10.47
$2MgO,H_2O,P_2O_5,NO_2$	100.00	100.00

IV. Magnesium, Phosphor und Schwefel. A. *Magnesiummonothiophosphat.* $Mg_3(PSO_3)_2,20H_2O$. — Lsgg. von 3 Mol. $MgSO_4$ und 2 Mol. Na_3PSO_3 in

k. W. werden miteinander vermischt. Das sich alsbald ausscheidende Kristallpulver wird mit k. W. gewaschen. KUBIERSCHKY (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 99).

	Berechnet.	KUBIERSCHKY. Gefunden.	
Mg	11.01	9.48	9.42
P	9.48	8.80	8.93
S	9.87		9.62
H_2O	55.04		55.08

B. *Magnesiumdithiophosphat.* — Entsteht wie das analoge Ca-Salz (vgl. S. 308), ist aber noch zersetzlicher. Ll. in Wasser. KUBIERSCHKY (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 104).

C. *Ammoniummagnesiummonothiophosphat.* $(NH_4)MgPSO_3,9H_2O$. — Eine beliebige Menge Na_3PSO_3 wird in k. W. gelöst und mit einem Ueberschuß von NH_3 und Magnesiamischung versetzt. Scheidet sich allmählich in prächtig sternförmig gruppierten Nädelchen aus. KUBIERSCHKY (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 100).

		KUBIERSCHKY.	
Mg	7.62	7.69	
S	10.16	10.01	
P	9.84	9.61	9.35

D. *Ammoniummagnesiumdithiophosphat.* $(NH_4)MgPS_2O_2,6H_2O$. — Analog der Verb. C), der das Salz auch äußerlich ähnelt. KUBIERSCHKY.

		KUBIERSCHKY.	
Mg	8.66	8.68	8.72
S	23.10	22.58	22.37
P	11.18		10.88

V. Magnesium, Phosphor und Halogene. A. *Magnesiumfluorid-Magnesiumphosphat.* a) $Mg_3(PO_4)_2,MgFl_2$. — Mineralisch als *Wagnerit.* — Man erhitzt 132 T. $(NH_4)H_2PO_4$ mit 60 T. $MgFl_2$ und einem großen Ueberschuß von $MgCl_2$ im Kohletiegel auf Rotglut und zieht mit W. aus. Es hinterbleiben sehr schöne, matte, große Kristalle, D. 3.12, fast so hart wie Apatit. DEVILLE u. CARON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, 452); *J. B.* **1863**, 141). — Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.9145 : 1 : 1.5059; β = 108°7'. Oft sehr flächenreiche Kristalle; m{110}, M{210}, h{310}. a{100}, e{011}, π{101}, w{$\bar{1}$01}, v{112}, i{$\bar{1}$12}, z{$\bar{2}$12}, n{$\bar{2}$14}, u. a. (110) : (1$\bar{1}$0) = *122°25'; (001) : (100) = *71°53'; (001) : ($\bar{1}$01) = *44°42'; (001) : (101) = 30°59½'; (001) : (011) = 55°3½'; (001) : (110) = 81°23'. MILLER. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 823). — Härte des Wagnerits 5 bis 5.5; D. 2.985 bis 3.068. RAMMELSBERG (*Pogg.* **64**, 251, 405).

		DEVILLE u. CARON.
MgO	37.0	36.8
Mg	7.4	7.3
P_2O_5	43.8	43.7
Fl	11.8	12.2
$Mg_3(PO_4)_2,MgFl_2$	100.0	100.0

Wagnerit enthält bis 4.50% FeO, bis 4.40% CaO. RAMMELSBERG. FUCHS (*Schw.* **33**, (1821) 269). Nach v. KOBELL (*J. prakt. Chem.* [2] **7**, 272; *J. B.* **1873**, 1185) enthalten sowohl Wagnerit, wie der nahezu ebenso zusammengesetzte *Kjerulfin* auch Na als Ersatz des Mg, so daß sie der Formel $2Mg_3(PO_4)_2,Na_2CaFl_4$ entsprechen. Vgl. auch Calciummagnesiumwagnerit.

b) $3Mg_3(PO_4)_2,MgFl_2$ (*Magnesiumfluorapatit*). — Darst. analog der entsprechenden Ca-Verb. (vgl. S. 309). Starkglänzende vorzüglich ausgebildete Kristalle. DITTE (*Compt. rend.* **99**, (1884) 794).

C. *Magnesiumchlorid-Phosphoroxychlorid.* $MgCl_2,POCl_3$. — Erhitzt man geschmolzenes $MgCl_2$ mit überschüssigem $POCl_3$ auf 100° oder höhere Temp., so zerfällt es im Laufe mehrerer Wochen in ein scheinbar trockenes

Pulver, auch zeigen sich nach dem Erkalten geringe Mengen von Kristallkrusten der gleichen Verb. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen $POCl_3$ und dem Durchsaugen von Luft haben 100 T. $MgCl_2$ 157.38 (ber. 161.6) T. $POCl_3$ aufgenommen. — Geruchlos, zerfällt beim Glühen in seine Bestandteile. Zerfließt an der Luft, erhitzt sich mit W., welches zuerst das $MgCl_2$, dann auch das $POCl_3$ löst und zersetzt. CASSELMANN (*Ann.* 98, 223; *J. B.* 1856, 282).

		CASSELMANN.
Mg	9.65	9.22
5Cl	12.47	12.66
P	71.42	70.76
O	6.46	
$MgCl_2,POCl_3$	100.00	

Nach CRONANDER (*Ber.* 4, (1871) 753, Corr.) hat die Substanz die Zus. $9MgCl_2,10POCl_3$.

D. $Mg_3(PO_4)_2,MgCl_2$. (*Chlorwagnerit*). — Wird durch Schmelzen von $(NH_4)H_2PO_4$ mit einem großen Ueberschuß von $MgCl_2$ in dicken, wenig glänzenden Kristallen des monoklinen Systems erhalten. Bei sehr hoher Temp. verdampft ein Teil des $MgCl_2$, das zurückbleibende glanzlose Phosphat zeigt noch die Form des Chlorwagnerits, enthält aber 92.7% $Mg_3(PO_4)_2$ und 6.7% $MgCl_2$. Auch verdampft hierbei ein Teil des Chlorwagnerits, der sich am Tiegeldeckel wieder verdichtet. DEVILLE u. CARON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 67, 455; *J. B.* 1863, 141).

		DEVILLE u. CARON.
3MgO	33.5	33.3
Mg	7.0	7.0
P_2O_5	39.6	40.4
Cl	19.9	19.7
$Mg_3(PO_4)_2,MgCl_2$	100.00	100.4

Magnesium und Bor.

A. *Magnesiumborid.* Mg_3B_2. — Erhitzt man Natriumborofluorid mit Mg auf Glühtemperatur, so wird dasselbe unter B. von Bor reduziert, ohne daß sich Mg_3B_2 bildet. GEUTHER (*Jenaische Z.* 2, 209; *J. B.* 1865, 126). — Das bei der Reduktion von B_2O_3 mittels Mg nach MOISSAN (*Compt. rend.* 114, (1892) 392) erhaltene, amorphe Bor schließt einige % Mg in Form von Borid ein. MOISSAN. — B_2O_3 wird in der Hitze durch Mg leicht reduziert, wobei eine schwarzgrüne M. entsteht, die sich bei Berührung mit W. entfärbt und oxydiert. PHIPSON (*Proc. Roy. Soc.* 13, 217; *J. B.* 1864, 192). — 1. Nach $6Mg + B_2O_3 = Mg_3B_2 + 3MgO$, indem man kurz vorher erhitztes, fein gepulvertes B_2O_3 in einem hessischen oder eisernen Tiegel mit nicht weniger als dem doppelten Gew. Magnesiumpulver erhitzt. Ist die Rk. einmal eingeleitet, so pflanzt sie sich mit großer Heftigkeit durch die ganze M. fort. JONES u. TAYLOR (*J. Chem. Soc.* 39, (1881) 213); auch JONES (*J. Chem. Soc.* 35, (1879) 42). — 2. Durch Erhitzen von amorphem B mit dem dreifachen Gew. Magnesiumpulver in einem mit MgO ausgefütterten Tiegel, innerhalb einer Atmosphäre von H. Die Rk. vollzieht sich bei heller Rotglut, worauf man in H erkalten läßt. — 3. Nach $6Mg + 2BCl_3 = Mg_3B_2 + 3MgCl_2$, indem man aus einer Retorte Dämpfe von BCl_3 über in einem Schiffchen befindliches Magnesiumpulver leitet, das innerhalb eines Verbrennungsrohres liegt. Die Rk. vollzieht sich beim Erhitzen unter starker Wärmeentwicklung. JONES u. TAYLOR. — 4. Man erhitzt $MgCl_2$ im elektrischen Ofen mit einem Ueberschuß an Bor. JÜNGST u. MEWES (*D. R.-P.* 157615 (1902); *C.-B.* 1905, I, 194).

Das aus Mg und BCl_3 gewonnene Prod. ist schwarz und infolge seines Gehaltes an $MgCl_2$ zerfließlich; das aus Mg und B gewonnene ist grau; am wenigsten rein, gleichzeitig von am wenigsten dunkler Farbe, ist das aus Mg und B_2O_3 gewonnene Prod. Dasselbe enthält Mg und B, ist zerreiblich, und gibt beim Auftropfen von konz. HCl ein selbstentzündliches Gas, das zweifellos durch einen Gehalt an Magnesiumsilicid erzeugt wird, zumal es bei Anwendung neuer Tiegel stets in besonders großer Menge auftritt; jedoch muß es noch andere, selbstentzündliche Beimengungen haben, da auch das im Eisentiegel dargestellte Prod., wenn auch in viel geringerem Maße, selbstentzündliche Gase liefert. JONES u. TAYLOR.

B. *Magnesiumborat.* — Findet sich in der Natur als *Szajbelyit*, *Ascharit* und *Pinnoit;* ist ferner ein Bestandteil des *Boracits*, *Lüneburgits*, *Hydroboracits* und *Warwickits*; vgl. S. 364. — Von wasserfreien Verbb. existieren nach GUERTLER nur $3MgO,B_2O_3$ und $2MgO,B_2O_3$, während sämtliche übrigen beschriebenen wasserfreien Verbb. nicht einheitlich sind.

a) $3MgO,B_2O_3$. *α) Wasserfrei.* — 1. MgO schmilzt mit überschüssigem B_2O_3 leicht zu einer glasigen M., aus welcher bei der im Porzellanofen herrschenden Temp. B_2O_3 verdampft; hierbei erhält man strahlige, perlglänzende Kristalle von D. 2.987. EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, (1851) 50; *Ann.* **80**, 208; *J. B.* **1851**, 15). LE CHATELIER (*Compt. rend.* **113**, (1891) 1034) erhielt die gleiche Verb. durch Schmelzen von 1 Mol. B_2O_3 mit 2.5 Mol. MgO und Schlämmen mit CH_2J_2. — 2. Man erhitzt ein äquimolekulares Gemenge von B_2O_3 und KFl (bei Anwendung von KCl würde Boracit entstehen) mit einem kleinen Ueberschuß von MgO im Platintiegel auf Rotglut. Die erkaltete Schmelze wird mit sd. W. und verd. Essigsäure ausgezogen. — Feine Nadeln, durchsichtige Prismen von longitudinaler Auslöschung. Sd. W. greift nicht, verd. Essigsäure merklich, verd. Mineralsäuren leicht an. OUVRARD (*Compt. rend.* **132**, (1901) 257). — Rhombisch; a : b : c = 0.6412 : 1 : 0.5494. Prismen nach m{110}, selten mit q{011}, r{101}, t{403}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *65°20'; (110) : (011) = *74°56'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 57°34'; (101) : (100) = 49°24'; (403) : (100) = 41°12'. Ziemlich vollkommen spaltbar nach m. MALLARD (*Compt. rend.* **105**, 1260); GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 736).

	Berechnet von OUVRARD.	OUVRARD.		EBELMEN.
MgO	63.18	63.27	62.76	63.4
B_2O_3	36.82	35.90	36.11	
$3MgO,B_2O_3$	100.00	99.17	98.87	

β) Mit 9 Mol. H_2O. — Man fällt eine sd. Lsg. von $MgSO_4$ mit einer ebensolchen von $Na_2B_4O_7$ oder kocht die k. bereitete wss. Lsg. von Natriummagnesiumborat. WÖHLER (*Pogg.* **28**, (1833) 525). RAMMELSBERG (*Pogg.* **49**, (1840) 445) kocht längere Zeit, filtriert h. und wäscht mit k. W. aus. — Bildet nach dem Trocknen eine weiße, erdige Masse. Etwas löslich in k. W.; die Lsg. reagiert alkal., trübt sich beim Kochen und hinterläßt beim Verdunsten einen durchsichtigen Firnis. Durch längeres Kochen mit großen Mengen W. oder durch Waschen mit sd. W. wird der Verb. wenigstens ein Teil des B_2O_3 entzogen. WÖHLER. Der Nd. verliert hierbei das B_2O_3 fast vollständig. ROSE (*Pogg.* **87**, 13; *J. B.* **1852**, 314); vgl. unten.

			RAMMELSBERG.
3Mg	72	20.45	19.45
2B	22	6.22	
6O	96	27.27	
$9H_2O$	162	46.06	46.96
$3MgO,B_2O_3,9H_2O$	352	100.00	

b) $2.5MgO,B_2O_3$, *mit Wasser.* — Natürlich als *Szajbelyit* in einem Kalkstein von Rezbanya eingesprengt; bleibt ungelöst, wenn dieser mehrere Tage lang in verd. HNO_3, welche 2 bis 3% einer S. von D. 1.20 enthält, aufgehängt wird. Hierbei sondern sich nebeneinander ab: Nadeln von D. 2.7 und außen weiße, innen gelbliche, halbdurchscheinende, wachsartige Körner von D. 3 und Härte 3 bis 4. Beide schmelzen vor dem Lötrohr schwierig

zu einer weißen Schlacke, sie lösen sich, wenn auch schwierig, in Säuren. STROMEYER (*Ann.* **126**, 315; *J. B.* **1862**, 836); SOMMARUGA (*Ber. Wien. Akad.* **48**, [2] 548; *J. B.* **1862**, 837).

Nadeln.	Berechnet von KRAUT.	STROMEYER.	SOMMARUGA.
15MgO	54.95	54.65	54.53
$6B_2O_3$	38.46	38.35	38.50
$4H_2O$	6.59	7.00	6.97
$3(5MgO,2B_2O_3),4H_2O$	100.00	100.00	100.00

KÖRNER.	Berechnet von KRAUT.	STROMEYER.
15MgO	51.54	51.65
$6B_2O_3$	36.09	35.95
$8H_2O$	12.37	12.40
$3(5MgO,2B_2O_3),8H_2O$	100.00	100.00

Nach Abzug von $MgCl_2,2Fe_2O_3,3H_2O$ und Quarz.

c) $2MgO,B_2O_3$. α) *Wasserfrei.* — Erhitzt man MgO im Gemisch mit viel überschüssigem B_2O_3, so bilden sich zwei Schmelzen, deren untere beim Abkühlen schöne Kristallnadeln ausscheidet, später aber zu einer marmorartigen M. erstarrt. Sie ist nicht einheitlich, da das spez. Gew. verschiedener Teile ein verschiedenes ist. Uebergießt man sie mit W., so zerfällt sie in ein feinkörniges Pulver kleiner Kristalle von c) indem ihr ein großer Teil des B_2O_3 entzogen wird. Diese Kristalle, sind deutlich doppelbrechend, zeigen aber unentwickelte Formen. Sie lösen sich nicht in W., wohl aber, wenn man sie mit Na_2CO_3 mengt. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 236).

		GUERTLER.
MgO	53.52	53.49
B_2O_3	46.48	47.13
$2MgO,B_2O_3$	100.00	100.62

β) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Natürlich als *Ascharit* von FEIT (SCHULZE, *Harzmineralien*, S. 72) im Kainit und Steinsalz von Schmidtmannshall entdeckt, später von PRECHT in Neu-Staßfurt neben Kainit und Leonit, von VAN'T HOFF auch neben Polyhalit nachgewiesen. Ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit in $^1/_{10}$-n. HCl. Künstlich erhalten aus Boracit bei 83° in Lsgg., welche sich zur B. von basischen Magnesiumboraten eignen; entsteht hier überaus langsam in haarfeinen, gebogenen, asbestähnlichen Nadeln. Oder auch aus *Pinnoit* beim Erhitzen mit wss. NaCl während acht Tagen im Einschmelzrohr auf 150°. VAN'T HOFF (*Ber. Berl. Akad.* **1907**, 658).

		VAN'T HOFF. Natürliches.	Künstliches.
MgO	47.8	47.1	48.7
B_2O_3	41.5	41.5	38.5
H_2O	10.7	11.4	12.8
$MgHBO_3$	100.0	100.0	100.0

d) $1.5MgO,B_2O_3$. — Ein Gemenge von 1 Mol. MgO und 2 Mol. B_2O_3 schmilzt sehr schwierig unter B. eines weißen, zerreiblichen Glases, welches beim Erhitzen mit einer Mischung von NaCl und KCl, ohne zu schmelzen, breite, platte Nadeln der Verb. $1.5MgO,B_2O_3$ aussondert. Die gleichen Nadeln kristallisieren beim Schmelzen von $3MgO,4B_2O_3$ mit NaCl und KCl am Rande des Tiegels, auch dann, wenn man noch B_2O_3 hinzufügt. Bei heftigem Glühen mit NaCl und KCl gehen sie in die Verb. MgO,B_2O_3 über. — Löslich in w. H_2SO_4 und HNO_3. DITTE (*Compt. rend.* **77**, 893; *J. B.* **1873**, 237). Enthielt im Mittel 46.20% MgO; ber. 46.15%.

e) MgO,B_2O_3. α) *Wasserfrei.* — Feine, leichte Nadeln. DITTE. Enthielt 36.85% MgO; ber. 36.36%. Nach GUERTLER durch Zusammenschmelzen nicht erhältlich.

β) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Natürlich als *Pinnoit.* Tetragonal pyramidal. 1 : 0.7609. Natürliche Kristalle zeigen die Kombination a{100}, o{111}, d{101}, z{132}. (100) : (111) = *58°48'; (101) : (011) = 50°42'; (101) : ($\bar{1}$01) = 74°32'; (100) : ($\bar{1}$32) = 43°9'; (010) : (312) = 75°55½. STAUTE. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 737). — Engt man die Mutterlauge der nach VAN'T HOFF u. BRUNI dargestellten Verb. $MgO,B_2O_3,8H_2O$ auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen Nd., welcher im Mittel 19.7% MgO, 31.9% H_2O enthielt, während eine Formel $3MgO,4B_2O_3,11H_2O$ 19.2% MgO und 32.0% H_2O erfordern würde. Erwärmt man diesen Nd. mit einer aus gleichen T. $MgCl_2,6H_2O$ und W. erhaltenen Lsg. auf dem

Wasserbade und trägt eine Spur Pinnoit ein, so verwandelt er sich innerhalb zwei Tagen in feine Nadeln von den Eigenschaften des natürlichen Pinnoits. Dieser läßt sich in einer Operation folgendermaßen darstellen: Man vermischt warme Lsgg. von 100 g $Na_2B_4O_7,10H_2O$ in 450 g H_2O und 53 g $MgCl_2,6H_2O$ in 50 g H_2O, setzt alsdann 70 g $MgCl_2,6H_2O$ hinzu, verdampft auf dem Wasserbade 60 g des W., impft mit etwas Pinnoit und erwärmt auf dem Wasserbade im geschlossenen Gefäß fünf Tage lang. Alsdann saugt man ab, wäscht mit W. bis zur Entfernung des Cl, darauf mit A. und trocknet schließlich. Deutlich kristallinisch. Van't Hoff u. Bruni (*Ber. Berl. Akad.* **1902**, 805); auch Van't Hoff (*Ber. Berl. Akad.* **1901**, 1008). — Läßt man, nachdem, wie Z. 6 v. o. beschrieben, 60 g H_2O verdampft sind, in der Kälte einige Tage stehen, so verwandelt sich der amorphe Nd. in eine andere, in wohlausgebildeten, rechtwinkligen Blättchen kristallisierende Verb. mit 14.6 % MgO und 47.3 % H_2O. Van't Hoff.

		Van't Hoff u. Bruni.		Van't Hoff.	
MgO	24.5	24.9	24.6	24.7	24.8
B_2O_3	42.6				
H_2O	32.9	33.0	32.9	33.0	32.7
$MgO,B_2O_3,3H_2O$	100.0				

γ) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Man erhitzt überschüssige *Magnesia alba* mit bei 30 bis 40° gesättigter H_3BO_3-Lsg. auf etwas über 70°, filtriert und erhitzt dann das Filtrat höher. Es scheidet sich ein sich schnell vermehrender, weißer Nd. aus, der sich zu Boden setzt, sich aber beim Erkalten wieder auflöst. Gießt man die Hauptmenge der Mutterlauge noch vorher ab, so bleibt der Nd. in der Mutterlauge monatelang gelatinös, sobald die Temp. zwischen 15 und 20° beharrt; bei 3° findet jedoch in wenigen Stunden Umwandlung in schöne, durchsichtige Kristalle statt. Farblose, vierseitige Prismen, begrenzt durch eine zu den Kanten senkrechte Fläche. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 254; *auch Compt. rend.* **96**, (1883) 1663).

δ) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — 1. Wird durch sd. $Na_2B_4O_7$-Lsg. aus einer solchen von $Mg(NO_3)_2$ gefällt. Laurent (*Ann.* **76**, (1850) 257). — 2. Eine wss. Mischung von $MgSO_4$ und $Na_2B_4O_7$ lieferte bei mehrmonatlichem Stehen, wobei die Temp. zeitweise unter 0° sank, diese Verb. Wöhler (*Pogg.* **28**, (1833) 525). — 3. Scheidet sich sofort aus bei Zugabe einer Lsg. von 53 g $MgCl_2,6H_2O$ in 50 ccm H_2O zu einer solchen von 100 g $Na_2B_4O_7,10H_2O$ in der Wärme. Van't Hoff u. Bruni (*Ber. Berl. Akad.* **1902**, 806). — Nach 3) amorph. Nach 2) zu Büscheln vereinigte wasserhelle, lange, feine Nadeln. Diese werden beim Erhitzen milchweiß und sintern zusammen, wobei sie W. verlieren. Unl. in k. oder sd. W., ll. in HCl, aus welcher Lsg. NH_3 feine Nadeln ausfällt. Wöhler.

	Berechnet von Van't Hoff u. Bruni.	Wöhler.	Van't Hoff u. Bruni.	
MgO	15.8	16.67		
B_2O_3	27.6			
$8H_2O$	56.5	58.33	55.9	57.4
$MgO,B_2O_3,8H_2O$	100.0			

f) $3MgO,4B_2O_3$. α) *Wasserfrei.* — Man erhitzt MgO mit einem großen Ueberschuß an B_2O_3 im Kohletiegel auf Weißglut, wodurch man eine weiße, harte, in B_2O_3 eingebettete M. erhält, die aus langen, konzentrisch vereinigten Nadeln gebildet ist. Löslich in h. verd. Mineralsäuren, unl. in Essigsäure. Enthielt 30 % MgO; ber. 30.0 %. Ditte (*Compt. rend.* 77, 893; *J. B.* 1873, 237). — Le Chatelier, welcher, ebenso wie Guertler, die Existenz dieser Verb. bestreitet, hält Ditte's Prod. für verunreinigt.

β) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Mischt man k. konz. Lsgg. von $Na_2B_4O_7$ und $Mg(NO_3)_2$, wobei letzteres im Ueberschuß vorhanden ist, so erhält man erst nach vier bis fünf Wochen durchsichtige Kristalle, welche obige Zus. zeigen. Ditte. Vgl. jedoch bei $MgO,B_2O_3,3H_2O$.

g) $2MgO,3B_2O_3$. — Man schmilzt ein Mol. B_2O_3 mit einem bis 2.5 Mol. MgO. Hat man einen Ueberschuß von B_2O_3 angewandt, so trennt man denselben von den gebildeten Kristallen durch Kochen mit W., war aber das MgO im Ueberschuß, so kann man das gleichzeitig entstandene $3MgO,B_2O_3$ mittels Methylenjodid abschlämmen. Enthielt 50.2 und 50.3% MgO; ber. 50.3%. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **113**, (1891) 1035). — Ueber die Existenz vgl. jedoch c, α).

h) $MgO,3B_2O_3$. *Mit* 7 *und* 8 *Mol.* H_2O. — Durch Absättigen einer Lsg. von 1 T. H_3BO_3 in 10 T. H_2O mit MgO oder Magnesiumkarbonat in der Wärme, Filtrieren und langsames Einengen bei 60 bis 70°. VAN'T HOFF u. BRUNI (*Ber. Berl. Akad.* **1902**, 805). — Kocht man überschüssiges $Mg(OH)_2$ oder Magnesia alba mit wss. H_3BO_3, filtriert und engt zur Kristallisation ein, so erhält man einen körnig kristallinischen Anschuß. Derselbe reagiert alkal., verliert beim Glühen H_2O neben etwas B_2O_3 und hinterläßt eine geschmolzene, schwammige Masse. Löst sich langsam aber ziemlich reichlich in k. W.; die Lsg. trübt sich nicht durch Kochen und wird durch NH_3 nur in konz. Zustande gefällt. An sd. W. gibt die Verb. B_2O_3 ab. WÖHLER (*Pogg.* 28, (1833) 527). Die Verb. löst sich in 75 T. k. Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* **49**, (1840) 445).

		VAN'T HOFF u. BRUNI.	
MgO	10.7	11.3	11.2
B_2O_3	55.8		
H_2O	33.5	33.9	34.0
$MgO,3B_2O_3,7H_2O$	100.0		

RAMMELSBERG fand 10.79% MgO, 53.54% B_2O_3 und 35.67% H_2O und berechnete für $MgO,3B_2O_3,8H_2O$ 10.15% MgO, 53.30% B_2O_3 und 36.55% H_2O.

i) $MgO,4B_2O_3$. *Mit* 3 *und* 12 *Mol.* H_2O. — Beim Kochen von $MgCO_3$ mit überschüssigem B_2O_3 scheidet das Filtrat zuerst H_3BO_3, darauf die Verb. $MgO,4B_2O_3,3H_2O$ ab. LAURENT (*Ann.* 76, 257; *J. B.* **1850**, 257). — Man erhitzt überschüssige Magnesia alba mit einer bei 30 bis 40° gesättigten Lsg. von Borsäure, jedoch nicht über 70°, filtriert, dampft auf ein Viertel des Anfangsvolums ein und läßt kristallisieren. Weiße Krusten und kleine Kristalle. Langsam in W. löslich. DITTE.

k) $MgO,6B_2O_3,18H_2O$. — Entsteht zuweilen neben der Verb. h) als körniges Pulver. RAMMELSBERG.

		RAMMELSBERG.
MgO	5.10	5.59
$6B_2O_3$	53.57	54.18
$18H_2O$	41.33	40.23
$MgO,6B_2O_3,18H_2O$	100.00	

l) *Verschiedenes.* — Trägt man behufs Darst. von Boracit 3 Mol. MgO und 4 Mol. B_2O_3 in schmelzendes $NaCl,MgCl_2$ ein, so erhält man außer den Boracitkristallen prismatische Kristalle, welche von dem schwereren Boracit durch Abschlämmen möglichst gesondert werden. Durch weiteres Schlämmen lassen sie sich in zwei Teile von verschiedener D. zerlegen. Der schwerere Teil enthält, nach Abzug von Boracit, 41.93, der leichtere 50.19% MgO, was der Zus. $5MgO,4B_2O_3$ (ber. 41.74%) und $7MgO,4B_2O_3$ (ber. 50.07%) entspricht. Beide lösen sich leicht in konz. HCl. HEINTZ u. RICHTER (*Pogg.* **110**, 613; *J. B.* **1860**, 122).

Daß sich B_2O_3 bei Ggw. von MgO in W. leichter löst als sonst, führt PAUX (*J. Pharm. Chim.* [5] **25**, 111; *J. B.* **1892**, 639) auf B. saurer Borate wie $MgO,4B_2O_3$ und $MgO,6B_2O_3$ zurück, (vgl. oben) deren Lsg. dann noch weitere Mengen B_2O_3 aufnehmen könne. — Wasserhaltiges $MgCO_3$ ist sll. in sd. wss. H_3BO_3, wasserfreies $MgCO_3$ ist unl., geglühtes MgO löst sich langsam. TISSIER (*Compt. rend.* 39, 192; *J. B.* **1854**, 299). — Magnesit wird durch wss. H_3BO_3 nur bei lebhaftem Kochen zersetzt, Magnesia alba überzieht sich schnell mit einer wl. basischen Verb., welche weitere Einw. verhindert. Trägt man MgO bis zur Sättigung in sd. wss. H_3BO_3 ein, so erhält man durchsichtige, durch CO_2 nicht zersetzbare Kristalle einer Verb. $MgO,2B_2O_3,8H_2O$ (vgl. jedoch h); später erscheinen milchweiße Kristalle einer basischeren Verb. POPP (*Ann. Suppl.* 8, (1872) 11). — Verdampft man eine Lsg. von H_3BO_3 mit soviel $(NH_4)MgCl_3$, daß auf 1 T. H_3BO_3 wenigstens 2 T. MgO kommen, unter

Zusatz von wss. NH_3 zur Trockne, erhitzt man dann den Rückstand auf Rotglut und laugt mit W. aus, so hinterbleibt die H_3BO_3 in Form von Magnesiumborat, welches sich neben dem überschüssigen MgO findet; ein noch unveränderter Rest wird durch nochmaliges Eindampfen und Glühen gleichfalls in Borat übergeführt. MARIGNAC (*Z. anal. Chem.* 1, 405; *J. B.* 1862, 569).

$Mg(OH)_2$ gibt mit wss. $Na_2B_4O_7$ eine sich beim Erhitzen stark trübende Lsg. Löst man MgO in sd. wss. H_3BO_3 und fügt $Na_2B_4O_7$ hinzu, so gibt die Mischung ebenfalls bei jedesmaligem Erhitzen einen Nd., der beim Erkalten wieder verschwindet. Beim Verdunsten setzt diese Lsg. kleine, wl. Kristalle ab, die vielleicht aus Natriummagnesiumborat bestehen. WÖHLER. Vermischt man die Lsg. einer Magnesiumverbindung mit sd. wss. H_3BO_3, so kann man, ohne daß ein Nd. entsteht, $Na_2B_4O_7$ hinzusetzen, bis die S. der Magnesiumverbindung neutralisiert ist. TISSIER (*Compt. rend.* 45, 411; *J. B.* 1857, 94). Kalte wss. Lsgg. von Magnesiumverbindungen werden durch Zusatz von k. $Na_2B_4O_7$-Lsg. nicht gefällt; durch Kochen entsteht ein beim Erkalten wieder verschwindender Nd. — Die Magnesiumverbindungen werden bei Ggw. von H_3BO_3 durch Zusatz von K_2CO_3 in der Kälte nicht gefällt, der beim Kochen entstehende Nd. löst sich beim Erkalten wieder auf. Ebenso löst sich der durch K_2CO_3 in $MgSO_4$-Lsg. entstehende Nd. in k., gesättigter $Na_2B_4O_7$-Lsg. auf; diese Lsg. trübt sich gleichfalls beim Erhitzen und klärt sich beim Erkalten. WITTSTEIN (*Arch. Pharm.* [3] 6, (1875) 40). — Die Borate der Alkalien, des NH_4 und des Ca bilden beim Kochen und besonders beim Erhitzen mit Magnesiumverbindungen auf 180° wl. Magnesiumborat; die bei 180° aus Ammoniumborat mit $MgSO_4$ erhaltene Verb. wird weder durch W., verd. Säuren, noch durch konz. HCl oder H_2SO_4 zersetzt. POPP.

Durch doppelte Umsetzung zwischen $MgSO_4$ und $Na_2B_4O_7$ entsteht die Verb. MgO, B_2O_3,$8H_2O$, vgl. oben. Bei Anwendung gleicher Mol. beider Verbb. kann jedoch keine Verb. von konstanter Zus. erhalten werden. H. ROSE (*Pogg.* 87, 13; *J. B.* 1852, 314). Als $MgSO_4$ zu der k. Lsg. von neutralem Natriumborat gesetzt wurde, zeigte der SO_3-frei gewaschene Nd. noch einen Gehalt an Na und entsprach nach dem Trocknen bei 100° etwa der Zus. $3Na_2O,22MgO,10B_2O_3,6H_2O$. Ein durch Kochen des Filtrats erhaltener, amorpher, ebenfalls SO_3-frei gewaschener Nd. besaß annähernd die Zus. $2Na_2O,26MgO,5B_2O_3,CO_2,26H_2O$, wurde aber ebenfalls nicht von konstanter Zus. erhalten. Der aus sd. Lsg. von $Na_2B_4O_7$ durch eine h. Lsg. von $MgSO_4$ gefällte Nd. bestand (bei Anwendung gleicher Mol. beider Verbb., vgl. oben) meist aus $Mg(OH)_2$. H. ROSE.

C. *Magnesiumperborat.* — Durch Einw. von Na_2O_2 oder dessen Hydraten und H_3BO_3 auf Mg-Salze. Die Umsetzung gelingt, im Gegensatz zu der B. von Magnesiumperoxyd, unter fast theoretischer Ausnutzung des disponiblen O, was auf die B. einer wahren Verb. schließen läßt. — Weißer Nd., amorph, abgesehen von dem Gehalt an O von ähnlichen Eigenschaften wie das gewöhnliche Magnesiumborat. Beim Digerieren mit W. löst sich z. T. saures Perborat auf, während ein Rückstand von basischem Perborat zurückbleibt. Trocken von großer Haltbarkeit. DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHEIDE-ANSTALT (*D. R.-P.* 165279 (1904); *C.-B.* 1906, I, 417). — Eine mit obiger scheinbar nicht indentische Verb., welche sich bereits bei 0° unter Entw. von O zersetzt, erhielt ÉTARD (*Compt. rend.* 91, (1880) 933) durch Fällung einer Lsg. molekularer Mengen von $MgSO_4$, NH_4Cl und NH_3 mittels einer mit H_2O_2 versetzten Lsg. von H_3BO_3. Er vermutet für dieselbe die Zus. NH_4OH,MgB_2O_5 (?). — Beim Versuch zur Darst. von Magnesiumperboraten entstehen weiße, swl. Substanzen, deren Zus. mit den Versuchsbedingungen wechselt. BRUHAT u. DUBOIS (*Compt. rend.* 140, 506; *C.-B.* 1905, I, 853).

D. *Ammoniummagnesiumborat.* — Die wss. Mischung von $MgCl_2$ und überschüssigem Ammoniumborat scheidet bei freiwilligem Verdunsten Kristallrinden ab, deren Lsg. sich beim Kochen unter Entwicklung von NH_3 trübt. Sie enthalten 2.69 % NH_3, 8 bis 9 % MgO und 43 bis 45 % H_2O. RAMMELSBERG (*Pogg.* 49, (1840) 451).

E. $3MgSO_4,2Mg_3B_4O_9,12H_2O$. — Findet sich als *Magnesiumsulfoborit* in den unl. Rückständen der Kainitverarbeitung zu Westeregeln. Bis 8 mm lange, ringsum ausgebildete, scheinbar rhombische Kristalle, meist durchsichtig, von starkem Glanz. Härte 4. D. 2.4. — Schmilzt in der Flamme zunächst unter Aufwallen und wird dann wieder fest. In gepulvertem Zustande ist es in Mineralsäuren löslich. NAUPERT u. WENSE (*Ber.* 26, (1893) 874).

		Naupert u. Wense.	
MgO	32.86	32.91	
SO_3	21.91	21.84	22.07
B_2O_3	25.52	23.64 (Diff.)	
H_2O	19.71	21.50	
$3MgSO_4,2Mg_3B_4O_9,12H_2O$	100.00	99.89	

F. *Magnesiumborofluorid.* — Große, bitter schmeckende Säulen, ll. in Wasser. Berzelius.

G. $6MgO,8B_2O_3,MgCl_2$. — Mineralisch als *Boracit* und *Stassfurtit.* — 1. Man erhitzt einen T. $Na_2B_4O_7$ mit zwei T. $MgCl_2$ drei Tage lang im Rohr mit wenig W. auf 275 bis 280°. De Gramont (*Compt. rend.* **111**, (1890) 43). — 2. Man trägt in ein schmelzendes, in großem Ueberschuß angewandtes Gemisch von NaCl und $MgCl_2$ eine Mischung von MgO und B_2O_3 ein und läßt langsam erkalten. Darauf laugt man anfangs mit W., später mit k. konz. HCl aus, die man bis zur völligen Entfernung der prismatischen Kristalle von Magnesiumborat, vgl. B, 1), mit dem Boracit in Berührung läßt, wäscht und trocknet. Bei Anwendung von 3 Mol. MgO auf 8 Mol. B_2O_3 entsteht fast ausschließlich Boracit, jedoch als feines Pulver; verwendet man nur halb so viel B_2O_3, so werden größere Boracitkristalle erhalten, jedoch entsteht daneben Mg-Borat in erheblichen Mengen. Heintz u. Richter (*Pogg.* **110**, 613; *J. B.* **1860**, 122). — Pseudokubisch (hexakistetraedrisch). Die natürlichen Kristalle sind komplizierte Zwillingsverwachsungen rhombischer Substanz von der äußeren Form kubischer Kombinationen, vorwiegend (111), (100), (101), $(1\bar{1}1)$, $(2\bar{1}1)$, (531). Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 740). — Härte 7; D. 2.95. Bald farblos durchsichtig und glasglänzend, bald undurchsichtig, weiß oder gelb gefärbt. Das Staßfurter *Boracit* zeigt verschiedenes Aussehen, je nachdem er aus dem Carnallit- oder Kainitlager stammt. Ersterer ist feinkörnig bis dicht, muschelig im Bruch, weiß, meist etwas grünlich, und zeigt als in W. l. Verunreinigungen 5.09 % $MgCl_2$, 0.86 % NaCl, 0.24 % KCl, 0.11 % BeO, 0.04 % MgO und 7.01 % H_2O; seine D. beträgt 2.669. Letzterer ist weich und milde, von erdigem Bruch und gelblicher bis rötlicher Farbe; seine Verunreinigungen bestanden aus 4.72 % $MgCl_2$, 1.69 % $MgSO_4$, 0.51 % NaCl, 1.85 % KCl, 0.73 % BeO, 0.31 % MgO und 11.27 % H_2O. Precht u. Wittjen (*Ber.* **14**, 2134; *J. B.* **1881**, 1366). — Für die bei der Abkühlung von t° auf 0° abgegebenen Wärmemengen ergeben sich folgende Formeln: $q = 0.1810\,t + 0.000316\,t^2 - 0.000000143\,t^3$, und $q_1 = 70.56 + 0.2651\,(t - 270) + 0.00201\,(t - 270)^2$. Bei der Umwandlungstemperatur (265°) ist $q = 67.47$ und $q_1 = 69.28$, daher beträgt die Umwandlungswärme 1.81 cal. pro Gramm. Kröker (*Ges. Wiss. Götting.* **1892**, 122; *Z. physik. Chem.* **9**, 764 (Ref.); *J. B.* **1892**, 306). Sehr abweichende Resultate hatte Mallard (*Bull. soc. franç minér.* **6**, 122; *J. B.* **1884**, 169) gefunden. Schmilzt vor dem Lötrohr schwierig zu einer klaren, gelblichen Perle, die beim Erkalten zu einer kristallinischen, schmelzweißen, mit Nadeln bedeckten M. erstarrt. Berzelius. Unl. in W., besitzt jedoch in zerriebenem Zustande alkal. Rk. Kenngott. Langsam l. in Säuren. Entwickelt beim Kochen mit NH_4Cl eine dem MgO entsprechende Menge NH_3. Kraut (*Arch. Pharm.* [2] **111**, (1862) 101). — *Stassfurtit* nennt man derben, mikrokristallinischen Boracit. Härte 5.5; D. 2.91. Karsten (*Karstens Arch.* **21**, [2] 491; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1226; *Salinenkunde, Berlin* **1847**); 2.75; D. **2.667**, Bischof (*Die Steinsalzwerke bei Stassfurt, Halle* **1864**; *Wagners Jahresber.* **1864**, 211); 2.38 bis 2.458, Reichardt; 2.507, Ludwig (*Arch. Pharm.* **96**, 129; **97**, 150; **98**, 129; *J. B.* **1858**, 537; **1859**, 815); 2.944, Chandler (*Dissert. Göttingen* **1856**; *J. B.* **1856**, 883). Weiß, grünlich oder bräunlich. Ll. in w. Säuren. Bischof; schmilzt vor dem Lötrohr leichter als Boracit. G. Rose (*Pogg.* **97**, 632; *J. B.* **1856**, 883).

Boracit und *Stassfurtit* wurden anfangs als $3MgO,4B_2O_3$ angesehen, bis Ludwig sowie Heintz (*J. prakt. Chem.* **76**, 243; *J. B.* **1858**, 736) und H. Rose (*J. prakt. Chem.* **76**, 244; *J. B.* **1858**, 736) fanden, daß der Gehalt an $MgCl_2$ durch W. nicht ausgelaugt werden kann. Auch der Staßfurtit ist nach dem Trochnen bei 100° wasserfrei. Chandler.

	Berechnet von Potyka.	Heintz. Künstl.	Heintz. Staßfurtit.	Potyka. Staßfurtit.	Potyka. Boracit. Klar.	Potyka. Boracit. Trübe.
MgO	26.86	26.41	25.74	26.15	25.24	26.19
Mg	2.69			2.71	2.75	2.63
FeO		11.14 $MgCl_2$	10.98 $MgCl_2$	0.40	1.59	1.66
Cl	7.95			8.02	8.15	7.78
B_2O_3	62.50			60.75	62.91	61.19
H_2O			1.63	1.95	0.55	0.94
$6MgO,8B_2O_3,MgCl_2$				100.00	101.19	100.34

Potyka (*Pogg.* **107**, 433; *J. B.* **1859**, 815).

H. $6MgO,8B_2O_3,MgBr_2$. *Bromboracit.* — 1. Man leitet über eine innige Mischung von Mg und Boronatrocalcit, welche sich in einem Verbrennungsrohr befinden, einen bei 30 bis 40° mit Br gesättigten lebhaften Strom von H, anfangs bei gewöhnlicher Temp., später bei dunkler Rotglut. Die unter Erglühen stattfindende Rk. setzt sich allmählich durch das ganze Rohr fort; während des Verlaufes derselben erhitzt man die glühenden Stellen weniger stark, nach Abschluß der Rk. überhaupt nicht mehr. Das erhaltene Prod. ist häufig unrein. — 2. Man erhitzt eine äquimolekulare Menge von NaBr und $MgBr_2$ mit etwas $Na_2B_4O_7$ und B_2O_3 im Platintiegel auf Rotglut und läßt langsam erkalten. Alsdann zieht man mit W. aus und entfernt die Prismen von gleichzeitig gebildetem Magnesiumborat mittels k. HCl. — Farblose Würfel oder Tetraeder. ROUSSEAU u. ALLAIRE (*Compt. rend.* **119**, (1894) 71).

J. $6MgO,8B_2O_3,MgJ_2$. *Jodboracit.* — 1. Man erhitzt ein Gemisch von Mg, J und Magnesiumborat in einem Strome von H derart, daß die Dämpfe des sich bildenden MgJ_2 mit dem Borat in Berührung kommen. Die Temp. soll unterhalb der Schmelztemperatur des Glases bleiben; überschüssiges MgJ_2 sublimiert nach den kälteren Stellen. — 2. Man erhitzt äquimolekulare Mengen von MgJ_2 und NaJ bei Ggw. von B_2O_3 und etwas $Na_4B_2O_7$ und läßt langsam erkalten; hierbei ist die Schmelze vor den sich aus der Heizflamme entwickelnden Wasserdämpfen zu schützen. — Farblose Würfel und Tetraeder. ALLAIRE (*Compt. rend.* **127**, (1898) 555).

K. $3MgO,P_2O_5,B_2O_3,8H_2O$. — Mineralisch als *Lüneburgit* bei Lüneburg in Gipsmergel. — Derbe, weiße, meist stark abgeplattete Sphäroide von Taubeneigröße oder dünne Platten. Kristallinisch, u. Mk. erkennt man außer Kristalltrümmern auch glänzende, monokline Kristalle. Mit dem Messer schneidbar. D. 2.051. — Löslich in HCl und HNO_3. Beim Glühen entweicht W., darauf 0.7% BFl_3. NOELLNER (*Ber. Münchener Akad. v. 5. März 1870 und briefl. Mitteil. an* KRAUT). Verliert bei 100° kein Wasser. BRÜNJES, in KRAUT's Labor.

Ueber H_2SO_4	Berechnet von KRAUT.		NOELLNER.	BRÜNJES (Mittel).
3MgO	120	25.21	25.3	23.89
P_2O_5	142	29.83	29.8	29.49
B_2O_3	70	14.71		12.29
$8H_2O$	144	30.25	31.5	32.98
$3MgO,P_2O_5,B_2O_3,8H_2O$	476	100.00		98.65

Magnesium und Kohlenstoff.

I. Magnesiumcarbid. — Magnesiumcarbid entsteht neben Kohle bei der Reduktion von CO_2 durch glühendes Mg, denn beim Behandeln des Rückstandes mit HCl erhält man einen mit leuchtender Flamme brennbaren Kohlenwasserstoff. Direkt vereinigt sich Mg mit C nur oberflächlich. WINKLER (*Ber.* **23**, (1890) 2648). — Durch Glühen von Mg im Benzoldampf wird es brüchig und schwarz und zersetzt alsdann W.; beim Auflösen in W. hinterläßt es Kohle. 100 T. Mg nehmen hierbei um 24.3% an Gewicht zu; ber. für Mg_2C 25.0%. CH_4 wirkt auf glühendes Mg kaum ein, auch Leuchtgas scheint nur infolge seines Gehaltes an C_6H_6 und CO_2 Erglühen und Gewichtsvermehrung zu bewirken. PARKINSON. —

1. Ein mit Kohle vermischtes, unreines Carbid entsteht beim Erhitzen von Magnesiumpulver in C_2H_2. Beim Erhitzen im elektrischen Ofen wird dasselbe vollkommen zersetzt. MOISSAN (*Compt. rend.* **126**, 302; *C.-B.* **1898**, I, 495). — 2. Beim Erhitzen von Magnesiumpulver mit Holzkohlenpulver entsteht ein gelblicher Rückstand, welcher mit HCl neben viel H auch C_2H_2 entwickelt. — 3. Verbrennt man Mg in CO_2, so liefert der Rückstand der Verbrennung beim Schütteln mit HCl oder H_2O einen Kohlenwasserstoff. NANCE (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 124; *C.-B.* **1905**, I, 1491). — 4. Die B. eines Carbids beim Erhitzen von MgO mit Zuckerkohle mittels eines Stromes von 110 Volt und 700 Amp. ist wahrscheinlich, da sich das MgO unter diesen Umständen drei- bis viermal so schnell verflüchtigt als bei Abwesenheit der Zuckerkohle; z. T. ist die beschleunigte Verflüchtigung wohl auch auf B. von Mg zurückzuführen. Die Ofengase zersetzen jedoch das Carbid wieder in MgO und fein verteilten Kohlenstoff. LEBEAU (*Compt. rend.* **144**, 799; *C.-B.* **1907**, II, 19).

II. Magnesium, Kohlenstoff und Sauerstoff. A. *Magnesiumkarbonat.* — MgO und $Mg(OH)_2$ absorbieren an der Luft (auch bei 100°, H. ROSE) CO_2. Käufliches MgO, welches 0.62 bis 1.65 % CO_2 enthielt, nahm bei viertägigem Liegen an der Luft 2 % CO_2 und 38 % H_2O auf; eine zehn Jahre lang in nicht sehr dicht verschlossenem Gefäß aufbewahrte Probe von MgO enthielt 3.38 % CO_2 und nahm bei fünftägigem Liegen an der Luft noch 4.96 % auf. PAUL u. COWNLEY (*Pharm. J.* **61**, 389; *C.-B.* **1898**, II, 961).

a) *Basisches.* — Nach H. ROSE und BERZELIUS, teilweise im Gegensatz zu NÖRGAARD (vgl. unten), enthalten die durch Vermischen von Mg-Salzen mit normalen Alkalikarbonaten entstehenden Ndd. auch bei Fällung in der Kälte einen Ueberschuß an Basis und außerdem auf je ein Mol. MgO mindestens ein Mol. H_2O. Bei ihrer B. entsteht somit freies CO_2 bzw. eine Lsg. von saurem Karbonat; letztere wird, wenn in der Hitze gefällt wurde, wieder zersetzt, wobei entweder wasserhaltiges normales Salz oder bei stärkerem Kochen wasserhaltiges basisches Salz abgeschieden wird. Nach H. ROSE (vgl. unten) zeigten jedoch die in der Kälte wie in der Hitze abgeschiedenen Ndd. das gleiche Verhältnis von MgO : CO_2. — Verwendet man einen Ueberschuß von Na_2CO_3 zur Fällung, so erhält man ein stärker basisches Karbonat, vielleicht infolge reichlicherer B. von $NaHCO_3$; in der Kälte kann u. U. auch Natriummagnesiumkarbonat entstehen, ROSE, BERZELIUS, so z. B. wenn man in eine Lsg. von Na_2CO_3 soviel $MgSO_4$ eintropft, daß der entstehende Nd. gerade noch verschwindet und dann bei 0° stehen läßt. NÖRGAARD (*Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr.* [5] 2, (1850) 54). — Die beim Kochen von wasserhaltigem $MgCO_3$ mit W. verbleibenden Rückstände, die Ndd., welche sich aus saurem Magnesiumkarbonat beim Kochen ausscheiden, ebenso diejenigen, welche beim Einleiten von Wasserdampf in diese Lsgg. erhalten werden, bestehen gleichfalls aus basischem Karbonat. Nach NÖRGAARD werden basische Karbonate überhaupt nur bei höherer Temp. erhalten; er betrachtet sie als Zersetzungsprodukt der in der Kälte entstehenden normalen Salze und hält ihre Zus. für veränderlich. DAVIS (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, 788; *C.-B.* **1906**, II, 1163), hält sämtliche künstlich dargestellten basischen Karbonate des Mg für Mischungen von $Mg(OH)_2$, $Mg(OH)(CO_3H)$ und $Mg(OH)(CO_3H),2H_2O$ (vgl. diese Verbb. bei $MgCO_3,3H_2O$); letztere Verb. zerlegt sich beim Kochen mit W., wie sich u. Mk. erkennen läßt, in ihr Anhydrid und $Mg(OH)_2$, jedoch in wechselnden Mengen da die entstehenden Substanzen die Kristalle mit einer unl. Hülle umkleiden. Die durch Einw. von Alkalikarbonaten auf Lsgg. von Magnesiumsalzen entstehenden basischen Karbonate bilden sich in ähnlicher Weise unter intermediärer B. von Doppelsalzen wie $Mg(CO_3Na)_2$. DAVIS.

α) $3MgO,2CO_2,3H_2O$. — Man fällt eine Lsg. von $MgSO_4$ durch einen großen Ueberschuß von Na_2CO_3, kocht nur so lange, bis der Nd. nicht mehr flockig, sondern u. Mk. fein körnig erscheint, wäscht ihn aus, kocht ihn stark mit W., gießt dieses ab und kocht ihn in gleicher Weise noch zwei Mal mit neuen Mengen. — Kleine Körner, denen geringe Mengen von Flocken beigemengt sind. FRITZSCHE (*Pogg.* **37**, (1836) 310).

		FRITZSCHE.
MgO	46.54	47.23
CO_2	33.19	32.67
H_2O	20.27	20.10
$3MgO,2CO_2,3H_2O$	100.00	100.00

Der Nd. könnte nach BERZELIUS (*Berzel. J. B.* **17**, 158) einen Gehalt an Na_2CO_3 enthalten. — Bei Anwendung gleicher Mol. $MgSO_4$ und K_2CO_3 in k. verd. Lsg. erhielt H. ROSE (*Pogg.* **83**, (1851) 435) nur einen geringen Nd., der nach der Formel $6MgO,4CO_2,9H_2O$ zusammengesetzt war. Gef. 40.64% MgO, 31.30% CO_2, 28.06% H_2O; ber. 41.52% MgO, 30.45% CO_2, 28.03% H_2O, doch konnte die Analyse nicht wiederholt werden.

β) $4MgO,3CO_2,4H_2O$ *bzw.* $5MgO,4CO_2,5H_2O$. — ***Magnesia alba.*** *Mineralisch als Hydromagnesit* in monoklinen Kristallen. Härte 3.5, D. 2.14 bis 2.18, glas- bis seiden- oder perlglänzend. Farbe und Strich weiß. Häufiger in kryptokristallinischen Knollen, faserigen oder stengeligen Aggregaten von der Härte 1.5 bis 2. Vgl. DANA's *System*, 6. Aufl., S. 304. — 1. Man fällt eine konz. Lsg. von $MgCO_3$ in wss. CO_2 durch Kochen. FRITZSCHE. Die hierbei eintretende Fällung ist niemals quantitativ; das in Lsg. bleibende soll von dem ursprünglichen Gehalt der Lsg. und von der Kochdauer abhängig sein; der Nd., welcher anfänglich der Zus. $5MgO,4CO_2,5H_2O$ entspricht, zersetzt sich bei längerem Kochen unter Abgabe von CO_2. RINNE (*Chem. Ztg.* **31**, 125; *C.-B.* **1907**, I, 868). Nach BECKURTS (*Arch. Pharm.* **218**, (1881) 429) ist die Konz. der Lsg. und die Dauer des Kochens auf die Zus. des Nd. ohne Einfluß, doch erhält man Magnesia alba nur, wenn man sofort auf 100° erhitzt; bringt man die CO_2-haltige Lsg. nur auf 70°, so wird fast sämtliches Karbonat als $MgCO_3,3H_2O$ abgeschieden. BECKURTS. — 2. Kocht man die Kristalle von $MgCO_3,5H_2O$ anhaltend mit reinem oder NH_3 enthaltendem W., so verwandeln sie sich in ein weißes, körniges Pulver, dessen Körner u. Mk. als eine aus konzentrischen Schichten zusammengesetzte, strahlige M. erscheinen. FRITZSCHE. Aehnliche exzentrisch-strahlige Kugeln von Magnesia alba, neben aragonitähnlichen Kristallen der normalen Verb. beobachtete G. ROSE (*Pogg.* **42**, (1837) 366) beim Verdunsten von saurem Karbonat im Wasserbade. NÖRGAARD erhielt auf diese Weise kein wohlcharakterisiertes, namentlich kein kristallinisches basisches oder wasserfreies normales Salz. — 3. Man fällt $MgSO_4$ durch Alkalikarbonat. Vgl. unten.

	Berechnet von KRAUT.		FRITZSCHE. 1	2	BERZELIUS. 3	4	5
5MgO	200	42.92	42.94	42.10	43.16	44.58	42.24
$4CO_2$	176	37.76	36.08	36.22	36.47	35.70	37.60
$5H_2O$	90	19.32	21.43	21.68	20.37	19.72	20.76
$5MgO,4CO_2,5H_2O$	466	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

H. ROSE. 6	7	8	H. ROSE. 9	10	11	BECKURTS.	BRILL. Getrocknet bei 60°
41.93	42.79	42.38	42.08	42.71	42.64	43.20 bis 42.60	41.12
37.27	36.38	37.80	35.48	36.71	35.32	35.30 „ 34.10	36.41
20.80	20.83	19.82	22.44	21.12	22.04	21.80 „ 23.10	22.56
100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Die für die Formel $4MgO,3CO_2,4H_2O$ ber. Werte sind: 43.96% MgO, 36.26% CO_2, 19.78% H_2O. — 1) und 2), welche nach Darst. 1) und 2) erhalten wurden, entsprechen nach FRITZSCHE der Zus. $5MgO,4CO_2,5H_2O$; kocht man aber 1), ohne es vorher zu trocknen, noch zweimal mit neuen Mengen W. aus, so wird es reicher an Mg und entspricht mehr der Zus. $4MgO,3CO_2,4H_2O$. FRITZSCHE. — 3) bis 11) wurden durch Fällen von $MgSO_4$ mit Alkalikarbonaten erhalten, und zwar 3) und 4) durch Fällung mit überschüssigem, 5) durch Fällung mit unzureichendem K_2CO_3 in der Hitze; 4) wurde mit W. ausgekocht, solange dieses noch Mg aufnahm und entsprach dann der Zus. $4MgO,3CO_2,4H_2O$. BERZELIUS. Bei anderen Analysen von Magnesia alba erhielt BERZELIUS 41.6 bis 42.8% MgO, 36.4 bis 37,2% CO_2 und 20.4 bis 21.8% H_2O. — 6) bis 11) wurden unter Anwendung gleicher Mol. $MgSO_4$ und Alkalikarbonat erhalten und bei 100° getrocknet; 6) bis 8) wurden mit Na_2CO_3, 9) bis 11) mit K_2CO_3 gefällt; 6) und 9) erhielt ROSE aus k. konz. Lsgg., 7) und 10) aus sd. Lsgg., wobei bis zum Aufhören der Entwicklung von CO_2 weiter gekocht wurde; 8) und 11) aus h. Lsgg. ohne weiteres Kochen. Für 9) bis 11) gibt H. ROSE die Formel $5MgO,4CO_2,6H_2O$, auf welche auch die Analyse von BRILL (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 282) stimmt. Ber. hierfür 41.54% MgO, 36.28% CO_2, 22.23% H_2O. Mit dieser Formel übereinstimmende Analysen vgl. auch KRAUT (*Arch. Pharm.* [3] **20**, 180; *J. B.* **1882**, 274). — Die aus neun Analysen stammenden Resultate von BECKURTS (*Arch. Pharm.* **219**, (1881) 13), der ein Prod. untersuchte, welches durch Erhitzen einer wss., CO_2-haltigen Lsg. von $MgCO_3$ zum Kochen entstanden war, führen zu der Formel $7MgO,5CO_2,9H_2O$, welche 42.4% MgO, 34.2% CO_2 und 22.4% H_2O verlangt. — Aeltere Analysen von Magnesia alba gaben sehr schwankende Zahlen.

BERZELIUS betrachtet die Magnesia alba als $4MgO,3CO_2,4H_2O$. Seiner Ansicht nach entsteht dieselbe bereits bei der Fällung, ist aber, besonders in k. und verd. Lsgg., gemengt mit normalem Karbonat. Außerdem entsteht eine Lsg. von saurem Karbonat. Beim Kochen gehen sowohl das normale wie das saure Karbonat unter Entwicklung von CO_2 in $4MgO,3CO_2,4H_2O$ über, wobei CO_2 entweicht. Kocht man wiederholt mit neuen Mengen von W., so wird ein Teil des Mg als saures Karbonat entfernt. BERZELIUS. FRITZSCHE hält den ursprünglichen Nd. für $5MgO,4CO_2,5H_2O$, welches aber durch wiederholtes Kochen mit W. zersetzt wird, wobei anfangs $4MgO,3CO_2,4H_2O$, später sogar $3MgO,2CO_2,3H_2O$ entstehen; diese Angaben bestätigt KRAUT. JOULIN (*Ann. Chim. Phys.* (4) 30, (1873) 271) betrachtet den Nd. auf Grund der Erscheinungen, welche bei der Zers. der Manganosalze mit Na_2CO_3 eintreten, als ein Gemenge von Hydroxyd und Karbonat, deren Verhältnis zueinander von der Konzentration, der Temp. und dem Verhältnis der einwirkenden Salze abhängt. Die Angaben von NÖRGAARD und von DAVIS vgl. oben, S. 459.

Im Handel vorkommende Sorten von Magnesia alba, a) anglica, b) crystallisata, c) germanica, zeigen die unten angegebene Zus.; d) wurde durch Kochen von $MgH_2(CO_3)_2$; e) durch Einleiten von Dampf in die Lsg. des sauren Karbonats erhalten. KRAUT (6. Aufl. d. Handb. Bd. II, 1, S. 435).

Lufttrocken.	Berechnet von KRAUT.		SZUMAN. a)	b)	c)	STEFFENS. d)	e)
5MgO	200	39.84	40.15	39.86	43.59	40.38	40.05
$4CO_2$	176	35.05	35.06	35.74	37.47	36.69	36.49
$7H_2O$	126	25.11	25.34	25.56	19.69	23.43	23.89
$5MgO,4CO_2,7H_2O$	502	100.00	100.55	100.86	100.75	100.50	100.43

γ) *Andere, insbesondere wasserreichere, basische Salze.* — 1. *Fällungen durch Na_2CO_3.* Bei Anwendung gleicher Mol. Na_2CO_3 und $MgSO_4$ entweicht in der Kälte kein CO_2, es geht viel MgO in das Filtrat über, auch löst sich beim Auswaschen ein großer Teil des Nd. Die Ndd. enthalten stets auf 5 Mol. MgO 4 Mol. CO_2, beim Trocknen nimmt ihr Gehalt an CO_2 zu. Bei Fällung aus k. verd. Lsg. besitzt die lufttrockene Verb. die Zus. $5MgO,4CO_2,8$ bis $9H_2O$. Bei Fällung aus k. konz. Lsg. entspricht die Verb. lufttrocken der Zus. $5MgO,4CO_2,12H_2O$, bei 60° getr. enthält sie 6, bei 100° getr. 5 Mol. H_2O. Verfährt man in gleicher Weise, kocht aber anhaltend, wobei CO_2 entweicht, so daß nur noch spurenweise MgO in Lsg. bleibt, so besitzt der lufttrockene Nd. die Zus. $5MgO,4CO_2,7H_2O$ und verliert bei 60° 1 Mol., bei 100° 2 Mol. H_2O. Diese Ndd. sind sämtlich natriumfrei. H. ROSE (*Pogg.* **83**, 423; **84**, 461; *J. B.* **1851**, 303). — Vermischt man Lsgg., welche in je 100 T. je 7.7 T. wasserfreies $MgSO_4$ und Na_2CO_3 enthalten, bei 80°, so verwandeln sich die anfangs pulverigen Ndd. im Laufe von drei Tagen in Gruppen kurzer Nadeln. Diese besaßen in einem Falle die Zus. $5MgO,4CO_2,10H_2O$ (Gef. 37.00% MgO, 31.14% CO_2, 31.86% H_2O; ber. 35.97% MgO, 31.66% CO_2, 32.37% H_2O), in einem anderen Falle die Zus. $6MgO,5CO_2,14H_2O$ (Gef. 34.33% MgO, 31.10% CO_2, 34.57% H_2O; ber. 33.71% MgO, 30.90% CO_2, 35.39% H_2O). Der bei 18° erhaltene Nd. bestand aus normalem Karbonat. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, 196; *J. B.* **1850**, 300). — 2. *Fällungen durch K_2CO_3.* Fällt man $MgSO_4$ durch K_2CO_3 in der Kälte, so enthält der Nd. 36.40% MgO, 30.25% CO_2, 33.36% H_2O; der Zus. $4MgO,3CO_2,8H_2O$ entsprechen 36.69% MgO, 30.28% CO_2 und 33.03% H_2O. BERZELIUS. Bei Anwendung gleicher Mol. beider Salze in k. verd. Lsg. besitzt der Nd. die Zus. $3MgO,4CO_2,3H_2O$ (vgl. α)), auch bei Anwendung k. konz. Lsgg. gehen erhebliche Mengen von MgO in das Filtrat über, es entweicht auch hier bei der Fällung kein CO_2 und der lufttrockene Nd. entspricht der Zus. $5MgO,4CO_2,11H_2O$, verliert bei 60° 1 Mol., bei 100° im ganzen 5 Mol. H_2O. Vermischt man die Lsgg. kochend und kocht dann noch weiter bis zum Aufhören der Entwicklung des CO_2, so bleibt MgO nur spurenweise gelöst und der dichte Nd. besitzt lufttrocken die Zus. $4MgO.3CO_2$ mit 6 oder 7 Mol. H_2O, enthält bei 60° noch 5 Mol. H_2O und hat sich bei 100° unter Absorption von CO_2 in $5MgO,4CO_2,6H_2O$ verwandelt. — Bei Anwendung von 2 Mol. K_2CO_3 auf 1 Mol. $MgSO_4$, überhaupt bei Ueberschuß des Alkalikarbonats und k. Fällung enthalten die Ndd. erhebliche Mengen von Alkalikarbonat. Bringt man dieses in Abzug, so enthalten sie bei Anwendung von K_2CO_3 auf 7 Mol. $MgCO_3$, 2 Mol. $Mg(OH)_2$, bei Anwendung von Na_2CO_3 auf 5 Mol. $MgCO_3$ 2 Mol. $Mg(OH)_2$. H. ROSE. — 3. *Verschiedenes.* Bei langem Stehen einer wss. Lsg. von $MgH_2(CO_3)_2$ kristallisieren wasserhelle, glänzende Sterne der Zus. $5MgO,4CO_2,16H_2O$. KITTEL (*Pharm. Viertelj.* 6, 421; *J. B.* **1857**, 150). Kocht man lufttrockenes $MgCO_3,3H_2O$ mit W., so besitzt der Rückstand die Zus. $4MgO,3CO_2.6H_2O$. BECKURTS. Ber. 40.0% MgO, 33.0% CO_2, 27.0% H_2O; gef. 40.5% MgO, 33.6% CO_2, 25.9% H_2O.

Darstellung der Magnesia alba des Handels. — 1. Man mischt in einer durch Dampf heizbaren, hölzernen Kufe die Lsgg. von 100 T. $MgSO_4,6H_2O$ in 100 T. W. und von 125 T. $Na_2CO_3,10H_2O$ schnell durcheinander, erwärmt zur Austreibung des CO_2 auf 80°, wodurch noch gelöstes MgO gefällt wird, dekantiert, wäscht den Nd. dreimal mit lauwarmem W., läßt ihn auf Leinwandfiltern abtropfen, füllt mit der noch feuchten M. viereckige Kästen

ohne Boden, welche auf einer Platte von Gips stehen, durch welche das W. schnell eingesogen wird, stürzt die Kästen nach einiger Zeit um, um auch die oberen Teile zu entwässern und trocknet die erhaltenen Stücke in geheizten Kammern. DURAND (*Ann. Chim. Phys.* 54, (1833) 312; *Ann.* 10, (1834) 140). — 2. Man glüht Dolomit bis das $MgCO_3$, nicht aber das $CaCO_3$ sein CO_2 abgegeben hat und behandelt mit CO_2 enthaltendem W., wobei sich zunächst nur das MgO als Bikarbonat löst. Durch Kochen oder durch Eintragen von Magnesia usta wird aus dieser Lsg. Karbonat gefällt, welches auf diese Weise dargestellt dichter ist als das durch Fällung mit Alkalikarbonat erhaltene. FINDEISEN (*Polyt. Notizbl.* 1860, 81; *Wagners Jahresber.* 1860, 255). — 3. Man behandelt geglühten oder ungeglühten Dolomit mit W. und CO_2 unter einem Druck von fünf bis sechs Atmosphären und fällt das in Lsg. gegangene $MgH_2(CO_3)_2$ durch Einleiten eines Dampfstromes als basisches Karbonat. Auf diese Weise wird die Magnesia alba besonders locker und leicht erhalten. PATTINSON (*Wagners Jahresber.* 1863, 335). Vgl. auch LEMOINE (*Bull. soc. d'encourag.* 20, 363; *C.-B.* 1873, 588).

Verunreinigungen der Magnesia alba. — Die Magnesia alba enthält Alkalikarbonate, besonders falls diese bei der Fällung im Ueberschuß angewandt wurden; andernfalls enthält sie SO_3 oder Cl. BERZELIUS. Doch läßt sich das Alkali vollständig auswaschen. H. ROSE. Auch MnO, CaO, Al_2O_3 und SiO_2 können als Verunreinigungen zugegen sein.

Eigenschaften der Magnesia alba. — Dieselbe bildet leicht zerreibliche Stücke oder ein amorphes, weiches Pulver. Bei Fällung aus k. verd. Lsg. erhält man sie in lockererer Form; auch durch Gefrieren wird der feuchte Nd. lockerer. Bei Ueberschuß an Alkali ist die Fällung dichter, Ueberschuß an Mg-Salzen macht sie nach BERZELIUS lockerer, nach FRITZSCHE leichter körnig. — Verliert beim Erhitzen gleichzeitig CO_2 und H_2O; ein wasserfreies Karbonat wird durch Erhitzen nicht erhalten. Vgl. besonders H. ROSE (*Pogg.* 83, (1851) 443). — *Löslichkeit und Lösung.* Mit Magnesia alba behandeltes W. enthält im l 0.035 g MgO; dieselbe erfordert daher zur Lsg. mehr als 10000 T. sd. oder k. H_2O. BINEAU. (*Ann. Chim. Phys.* [3] 51, 299; *J. B.* 1857, 85). Nach FYFE löst sie sich in 2493 T. k. oder 9000 T. sd. W., nach KREMERS (*Pogg.* 85, (1852) 247) in 5071 T. W. von 15°. — Die wss. Lsg. sowie das mit W. angefeuchtete Prod. reagieren schwach alkal. PLEISCHL. Mit Magnesia alba geschütteltes W. trübt Kalkwasser, wss. $BaCl_2$ und wss. $Pb(NO_3)_2$ und zersetzt $CaSO_4$. BINEAU. — Löst sich in der Kälte in wss. Na_2CO_3 und K_2CO_3, in wss. K_2SO_4, KCl, KNO_3 und jedenfalls auch in den Lsgg. anderer Salze. Beim Erhitzen der Lsgg. fällt ein Teil des gelösten wieder aus, welcher beim Erkalten verschwindet. LONGCHAMP. Ll. in NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ und in Ammoniumsuccinat; auch in Ammoniumkarbonat, welche Lsg. nach einiger Zeit Kristalle absetzt. WITTSTEIN. Ll. in wss. NH_4Cl; diese Lsg. wird nicht durch Kochen, wohl aber durch Zusatz von KOH gefällt. VOGEL (*J. prakt. Chem.* 7, (1836) 455). Langsam löslich in konz. wss. Lsgg. von $BaCl_2$, $CaCl_2$ und $ZnSO_4$. KARSTEN (*Philos. der Chemie. Berlin* 1843, 190). Vgl. auch Löslichkeit von $MgCO_3$. Ueber basische Karbonate, welche durch Erhitzen von $MgCO_3$ entstehen sollen, vgl. unten bei $MgCO_3$.

b) *Normales.* $MgCO_3$. α) *Wasserfrei.* 1. *Modifikation von Sénarmont.* — Mineralisch als *Magnesit.* — ($Mg(OH)_2$ gefällt, H_2CO_3 verd.): 18.0 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes* 1877, 395; *Wied. Ann.* 1, (1877) 666; *J. B.* 1877, 133). — *Darstellung.* 1. Wird als weißes, aus mikroskopischen Rhomboedern bestehendes, sandiges Pulver erhalten, wenn man $MgSO_4$ mit Na_2CO_3 auf 160 bis 175° erhitzt. SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, (1831) 129; *Ann.* 80, (1851) 215). Gefälltes $MgCO_3$ geht durch Erhitzen im Rohr mit Harnstoff auf 140° in Kristalle von Magnesit über; NH_4NO_3, statt des Harnstoffs angewandt, übt diese Wrkg. nicht aus. BOURGEOIS (*Compt. rend.* 103, 1086; *J. B.* 1886, 2248). — 2. Gleichfalls kristallinisch durch langsames Austreiben des überschüssigen CO_2 aus einer wss. Lsg. von $MgH_2(CO_3)_2$ bei 155°. SENARMONT. Verdampft man diese Lsg. zur Trockne in der Hitze, so hinterbleibt die Verb. als mikroskopisches Kristallpulver von Aragonitform neben exzentrisch strahligen Kristallen von Magnesia alba. G. ROSE (*Pogg.* 42, (1837) 366). NÖRGAARD erhielt auf diese Weise kein kristallinisches, wasserfreies Salz. — 3. Ueber Darst. von alkalifreiem $MgCO_3$ vgl. das Verf. von HEYER, bei

$BaCO_3$, S. 102. — 4. Ein lockeres, wasserfreies, sehr reaktionsfähiges $MgCO_3$ erhält man, wenn man basisches Karbonat, erhalten durch Fällung von Lsgg. von Mg-Salzen mit Alkalikarbonat in der Hitze, bei 150 bis 220° mit getrocknetem CO_2 behandelt. BRILL (*D. R.-P.* 164882 (1905); *C.-B.* **1905**, II, 1699; *Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 285). — Durch kurzes Erhitzen von überschüssigem $CaCO_3$ mit Lsgg. von Mg-Salzen unter Druck von 5, 10, 15 Atmosphären werden ausgeschieden:

Aus 1%iger $MgCl_2$-Lsg.:	21.7	bzw. 38.8	bzw. 47.6%	MgO
„ 0.1%iger „ „ :	40.3	„ 64.6	„ 75.8%	MgO
„ 1%iger $MgSO_4$-Lsg.:	7.3	„ 17.6	„ 18.2%	MgO
„ 0.1%iger „ „ :	3.2	„ 7.6	„ 8.7%	MgO

Bei einstündiger Behandlung mit überschüssigem $CaCO_3$ schied eine 1%ige Lsg. von $MgCl_2$ bei gewöhnlichem Druck 0.052 g des MgO aus; eine 1%ige Lsg. schied bei einstündigem Erhitzen unter 5, 10 bzw. 15 Atmosphären 63.3, 83.1 bzw. 100% des MgO aus. RÖHRIG u. TREUMANN (*Z. öffentl. Chem.* **6**, 241; *C.-B.* **1900**, II, 419).

Eigenschaften. — Als Magnesit. Trigonal skalenoedrisch. x = 103°21½ (a : c = 1 : 0.8095). Viel flächenarmer als Calcit; meist nur {100}, seltener {10$\bar{1}$}, (111), (11$\bar{1}$), (20$\bar{1}$), $\bar{2}$11), (110). (100) : (010) = *72°36⅓'; (100) : (111) = 43°8'. Vollkommen spaltbar nach (100). KOKSCHAROW. GROTH (*Chem. Kryst.* II, (1908) 204). — Bei kristallinischen Varietäten Härte 3 bis 4, 5, D. 2.9 bis 3.1; bei kryptokristallinischen, derben Varietäten Härte 3 bis 5, D. 2.85 bis 2.95. Glasglänzend, durchscheinend bis matt, weiß, gelb, grau oder braun. — Verliert beim Kochen mit W. etwas CO_2. H. ROSE (*Pogg.* **83**, (1851) 423). Nach dem Trocknen bei 100° verliert es bei 200° 0.04%, darauf bleibt sein Gewicht bis 300° konstant. Bei dieser Temp. ist es wasserfrei. H. ROSE. — Schon bei 175° entweichen 0.0105% CO_2; selbst bei heftigstem Glühen in SEFSTRÖM'schen Ofen bleiben 0.055% CO_2 zurück. Auch enthält der bei 300° getrocknete Magnesit noch eine Spur W., welche erst bei heftigem Glühen entweicht. MARCHAND u. SCHEERER (*J. prakt. Chem.* **50**, 385; *J. B.* **1850**, 299). Unter Atmosphärendruck zersetzt sich $MgCO_3$ bei 630°. LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 300; *J. B.* **1887**, 205). Natürlicher Magnesit verlor innerhalb 20 Stunden bei 350° 0.4 seines Gewichts an CO_2; bei Erhöhung der Temp. wächst die entwickelte Menge sehr schnell. Künstliche Karbonate werden bei 750 bis 810° vollständig zersetzt. ANDERSON (*J. Chem. Soc.* **87**, 257; *C.-B.* **1905**, I, 658, 1306). 68.70 T. des durch Erhitzen von $MgO,4CO_2,6H_2O$ in CO_2 bei 225° erhaltenen $MgCO_3$ hinterließen bei zehn Minuten langem Erhitzen auf

Temp.	135°	237°	240°	250°	255°	260°	265°	280°	290°	300°
T.	68.70	67.90	66.80	65.80	65.35	65.15	64.65	64.65	64.60	64.10
Temp.	310°	325°	335°	340°	345°	350°	360°	365°	370°	380°
T.	64.10	63.75	63.70	63.45	63.45	62.95	62.90	62.90	62.90	62.70
Temp.	385°	390°	395°	410°	415°	420°	435°	445°	455°	465°
T.	62.25	62.25	62.10	61.60	61.30	61.20	59.75	54.75	45.65	41.10
Temp.	480°	500°	510°	515°	520°	580°	590°	630°		
T.	38.70	38.15	37.10	35.70	32.95	32.95	32.95	32.95		

Die aus diesen Werten konstruierte Kurve zeigt mehrere Knickpunkte, welche verschiedenen basischen Karbonaten entsprechen sollen. Die Körper:

	$10MgO,9CO_2$	$9MgO,8CO_2$	$8MgO,7CO_2$	$7MgO,6CO_2$	$6MgO,5CO_2$
enthalten % MgO	50.64	50.79	51.20	51.51	52.36
gef. % MgO	50.58	50.98	51.37	51.69	52.35
Dissoziationstemp.	265°	295°	325°	340°	380°

	$5MgO,4CO_2$	$7MgO,CO_2$
enthalten % MgO	53.41	86.53
gef. % MgO	53.03	86.31
Dissoziationstemp.	405°	510°

BRILL (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 282). — Fluoresziert weder in Röntgen- noch in Becquerelstrahlen. BARY (*Compt. rend.* **130**, 776; *C.-B.* **1900**, I, 894). — Gepulverter und mit W. befeuchteter Magnesit reagiert alkal. gegen Lackmus und Veilchen, PLEISCHL (*Z. Phys. v. W.* **5**, 59), PICHARD (*Compt. rend.* **87**, 797; *J. B.* 1878, 241). Ebenso gegen Curcuma. KENNGOTT. — Verhält sich gegen H_2S bei Ggw. von W. wie $BaCO_3$, vgl. S. 104. NAUDIN u. MONTHOLON. Na_2HPO_4 zersetzt unter B. von basischem Magnesiumphosphat und $NaHCO_3$. FRÉBAULT u. DESTREM (*Bull. soc. chim.* [2] **27**, 499; *J. B.* **1877**, 249).

Magnesit.	Berechnet von Kraut.		Klaproth.	Stromeyer.	Marchand u. Scheerer.
MgO	40	47.62	48	47.64	47.27
CO_2	44	52.38	49	50.75	51.99
Fremde Bestandteile.			3	1.61 FeO	0.79
$MgCO_3$	84	100.00	100	100.00	100.00

Von Snarum. Marchand u. Scheerer. Magnesit enthält häufig Mn, Fe und Ca als Karbonate. Derjenige von Frankenstein enthält P_2O_5, Al_2O_3, SiO_2 und Fe_2O_3. Marchand u. Scheerer. Andere Analysen vgl. Dana's Syst.

2. *Modifikation von* Engel. — 1. Man erhitzt $(NH_4)_2CO_3,MgCO_3,4H_2O$ in einem trockenen Luftstrom auf 130 bis 140°. Verlust im Mittel 33.40 %; ber. 33.33 %. So dargestellt reiner als nach 2). Engel (*Compt. rend.* **129**, (1899) 598). — 2. Man erhitzt $KHCO_3,MgCO_3,4H_2O$ auf höchstens 200°; hierbei tritt Zers. ein, ohne daß sich die äußere Form der Kristalle ändert; denselben kann dann durch k. W. fast sämtliches K_2CO_3 entzogen werden. Das zurückbleibende $MgCO_3$, welches noch immer die ursprüngliche Form beibehalten hat, unterscheidet sich von natürlichem $MgCO_3$ oder von Sénarmonts Modifikation dadurch, daß es leicht W. aufnimmt und damit vollkommen erhärtet. Unterhalb 16° bildet sich hierbei $MgCO_3,5H_2O$, oberhalb dieser Temp. entsteht $MgCO_3,3H_2O$. Auch durch die Feuchtigkeit der Luft wird es hydratisiert. Beim Erhitzen auf 100° verliert es bei Ggw. von Feuchtigkeit auch CO_2, zum Unterschied von der anderen wasserfreien Form. Verlust von $KHCO_3,MgCO_3,4H_2O$ beim Erhitzen 36.19 bis 36.60 %, ber. für $4H_2O + \frac{1}{2}CO_2$ 36.72 %. — Leichter löslich in W. als die Hydrate; dieselben scheiden sich beim Stehen der Lsg. ab. Engel (*Bull. soc. chim.* [2] **44**, (1885) 355; *Compt. rend.* **101**, (1885) 814; auch *Compt. rend.* **100**, (1885) 911). Hydratisiert sich an der Luft ebenso schnell wie CaO, wobei es 1.5 Mol. H_2O aufnimmt. Ein Liter W. löst 2 g. Erhärtet mit wenig Wasser. Absorbiert in einer Atmosphäre von gasförmigem NH_3 ungefähr 0.5 Mol. desselben, welche es an der Luft wieder abgibt. Engel (*Compt. rend.* **129**, (1899) 598).

β) *Wasserhaltig.* β^1) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Entsteht durch Erhitzen von verd. oder konz. Lsgg. von $MgCO_3$ in CO_2 enthaltendem W. oder in Lsgg. von $MgSO_4$, wenn die Temp. nicht bis zur Entwicklung von CO_2 gesteigert wird. Feinkörniger Nd., der sich beim Waschen nicht verändert und 37.22 bis 38.85 % (ber. 39.22 %) MgO enthält. Nörgaard (*Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr.* [5] **2**, (1850) 54).

β^2) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Entsteht durch Fällung von überschüssigem $MgSO_4$ mit Na_2CO_3 bei gewöhnlicher Temp. Der bei 18 bis 20° gefällte Nd. ist amorph. Bei seiner B. sinkt die Temp. um etwa 2 bis 3.5°. Schwierig frei von Tri- und Pentahydrat zu erhalten, da es sowohl unter der Mutterlauge als auch beim Waschen je nach der Temp. in das eine oder andere übergeht. Besonders schnell verwandelt sich der bei 0 bis 5° gefällte Nd. in Kristalle des Pentahydrats. Immer erfolgt die Umwandlung des amorphen Salzes in kristallinisches unter Freiwerden von Wärme, die eine Erhöhung der Temp. um 3.5 bis 5° bewirkt. — Enthält lufttrocken 34.06 % MgO; ber. 33.33 %. Nörgaard.

β^3) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Beckurts vermochte nur dieses Hydrat zu erhalten. — *Darstellung.* — 1. Der Nd., welchen Na_2CO_3 in (überschüssigem, Nörgaard) $MgSO_4$ hervorbringt, verwandelt sich zwischen 0 und 10° (bei 22°, bei niedrigerer Temp. entsteht ausschließlich oder hauptsächlich Pentahydrat, Nörgaard) in einigen Tagen in Kristalle von Trihydrat. Fritzsche (*Pogg.* **37**, (1836) 310). Soubeiran (*J. Pharm.* **13**, 596). Favre (*Ann. Chim. Phys.* [3] **10**, (1844) 483). Bei dieser Umwandlung sinkt die Temp. von 22° meist auf 18 bis 19°; hierbei verwandelt sich die anfänglich amorphe Ausscheidung in kugelartige Ge-

bilde oder in aus feinen Nadeln bestehende Warzen des Trihydrats. Dabei bilden sich vorübergehend reichliche Mengen von butterartigen Klumpen, welche wahrscheinlich aus Dihydrat bestehen. NÖRGAARD. — 2. Die anfangs klare Mischung von $MgSO_4$ mit $KHCO_3$ oder $NaHCO_3$, FOURCROY, V. ROSE, mit Na_2HPO_4, BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 29, (1825) 285), scheidet beim Stehen Trihydrat als kristallinischen Bodensatz ab. Vgl. Natriummagnesium- und Kaliummagnesiumkarbonat. — 3. Führt man die Zersetzung von Kaliummagnesiumkarbonat nach $2(MgCO_3,KHCO_3,4H_2O) + MgO + H_2O = 3(MgCO_3,3H_2O) + K_2CO_3 + H_2O$ bei Tempp. zwischen 20 und 50° aus, so können auch solche Arten von MgO in $MgCO_3,3H_2O$ verwandelt werden, welche bei Tempp. unter 20° nicht angegriffen werden, z. B. MgO, welches durch Glühen von $MgCl_2$ erhalten wurde. SALZBERGWERK NEU-STASSFURT (*D. R.-P.* 172313 (1902); *C.-B.* 1906, II, 382). — 4. Scheidet sich beim Verdunsten der Lsg. von $MgCO_3$ in wss. CO_2 an der Luft aus, BERZELIUS; ebenso wenn die Lsg. bei 50° verdunstet wird. FRITZSCHE. Kristallisiert aus der unter Druck mit CO_2 gesättigten Lsg. etwas oberhalb 20°. NÖRGAARD. Man behandelt $Mg(OH)_2$ in W. (oder in Salzlösungen) mit einem Ueberschuß von CO_2 enthaltenden Gasen derart, daß man fortschreitend mit der B. des $MgCO_3$ den Gehalt der Gase an CO_2 ansteigen läßt; dies Verfahren hat den Zweck, die B. von Dihydrat oder von basischem Karbonat zu verhindern. SALZBERGWERK NEU-STASSFURT (*D. R.-P.* 143594 (1901); *C.-B.* 1903, II, 320). Das CO_2 wird unter Druck eingepreßt, und zwar bei einem Gehalt des Gases an 20% CO_2 bei mindestens drei Atmosphären Ueberdruck, bei verdünnteren Gasen unter entsprechend noch höherem Druck. SALZBERGWERK NEU-STASSFURT (*D. R.-P.* 159870 (1903); *C.-B.* 1905, I, 1446). In für die Darst. von K_2CO_3 (vgl. Bd. II, 1, S. 157 u. 489, sowie diesen Bd., S. 490) geeigneter, feinkristallinischer Form erhält man es, indem man drei bis fünf T. $Mg(OH)_2$ in einer Lsg. von KCl fünf- bis zehnprozentigen bei einer Temp. von etwa 40° mit CO_2 behandelt. SALZBERGWERK NEU-STASSFURT (*D. R.-P.* 144742 (1901); *C.-B.* 1903, II, 776). — 5. Durch langes Stehen von $4MgCO_3,15H_2O$ an trockener Luft oder über H_2SO_4. KIPPENBERGER (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 190). — 6. Aus dem Pentahydrat, vgl. dieses.

Konstitution. — Nach DAVIS (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, 788; *C.-B.* 1906, II, 1163). aufzufassen als $Mg(OH)(OCO.OH),2H_2O$, da es beim Erhitzen auf 100° im trockenen Luftstrom 2 Mol. H_2O verliert (vgl. jedoch unten), ohne seine Kristallform zu ändern. Der Rest des H_2O entweicht erst bei viel höherer Temp. unter gleichzeitiger Entwicklung von CO_2. Die B. aus $Mg(HCO_3)_2$ wäre demnach als eine hydrolytische Spaltung zu betrachten nach: $Mg(HCO_3)_2 + H_2O = Mg(OH)(CO_3H) + H_2CO_3$. Aus gewissen Löslichkeitsbestimmungen, welche in kurzem Auszuge schwer wiederzugeben sind, folgt in der Tat, daß sich beim Erhitzen einer Lsg. von $Mg(HCO_3)_2$ anfangs eine lösliche Verb. $Mg(OH)(CO_3H)$ zu bilden scheint, welche erst später unter Bindung von Kristallwasser und Polymerisation die unl. Verb. $MgCO_3,3H_2O$ gibt. Die Abhängigkeit dieser Uebergänge von der Temp. wurde studiert. DAVIS.

Eigenschaften. — Glänzende, zu Büscheln, Kugeln oder Warzen vereinigte, kleine, längsgestreifte Nadeln. Rhombisch; a : b : c = 0.6450 : 1 : 0.4568. Sechsseitige Prismen von m {110} und b {010}, mit c {001} und q {011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 65°36'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 49°6'. Ziemlich vollkommen spaltbar nach m, deutlich nach c. PENFIELD. GROTH (*Chem. Kryst.* II, 1908, 211). — Nach FRITZSCHE luftbeständig, nach BERZELIUS an trockener Luft verwitternd. Das durch Umwandlung des Pentahydrats bei etwas über 20° gebildete Trihydrat verwittert nach längerer Zeit; die kugelige Form scheint nicht zu verwittern. NÖRGAARD. — D. 1.875. BECKURTS. Hart, von schwach alkal. Geschmack, Veilchensaft grün färbend. SOUBEIRAN. — Verliert bei 100° 15.27% H_2O und CO_2 (nicht, wie ROSE irrtümlich berechnet, H_2O allein. KRAUT, BECKURTS. Vgl. jedoch oben, DAVIS). Bei 200° verliert es weitere Mengen CO_2 und H_2O, besonders aber bei 300°, doch ist auch der bei dieser Temp. bleibende Rückstand, welcher sich mit W. erwärmt, nicht frei von beiden Bestandteilen. H. ROSE (*Pogg.* 83, (1851) 443). Bei gelindem Glühen hinterbleibt MgO. — Beim Kochen mit Wasser, H. ROSE, schon bei 25° im feuchten Luftstrome, bei 90 oder 100° im Wasserdampf entweicht CO_2. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, (1851) 195). Wird

durch k. W. in ein unl. basisches Salz und in die Lsg. eines sauren Salzes zersetzt. BERZELIUS. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 51, 301; *J. B.* 1857, 85). Sd. W. entwickelt, ohne daß Lsg. eintritt, CO_2 und hinterläßt basisches Salz. BERZELIUS. Nach FRITZSCHE (*Pogg.* 37, (1836) 304) ist sd. W. ohne Wrkg., auch FAVRE wusch die Verb. mit sd. W. aus, ohne Veränderung zu beobachten. — Ueber die Löslichkeit vgl. γ).

	Berechnet von v. KNORRE.	SOUBEIRAN.	BERZELIUS.	JACQUELAIN.	H. ROSE.	FAVRE.
MgO	29.16	29.58	29.6	29.10	29.40	29.45
CO_2	31.79	31.50	31.5	31.03	30.44	31.55
$3H_2O$	39.05	38.92	38.9	39.87	40.16	39.00
$MgCO_3,3H_2O$	100.00	100.00	100.0	100.00	100.00	100.00

	MARIGNAC.	KIPPENBERGER.	v. KNORRE. (Mittel).
MgO	29.15	29.34	29.40
CO_2	31.65	31.43	31.68
$3H_2O$	39.20	38.83	38.85
$MgCO_3,3H_2O$	100.00	99.60	99.93

v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* 34, (1903) 263).

4. *Mit* $3\,^3/_4$ *Mol.* H_2O. — Man löst frisch gefälltes $MgCO_3$ in wss. $KHCO_3$ oder $NaHCO_3$ und läßt einige Stunden stehen. — Unter Anwendung von $NaHCO_3$ dargestellt bildet es kleine, harte Körnchen, wl. in W., langsam l. in verd. Säure. Das mittels $KHCO_3$ gewonnene Salz ist größer kristallisiert. Der chemische Vorgang bei der B. soll derart verlaufen, daß sich zuerst eine l. Doppelverbindung von Alkalikarbonat mit Sesquikarbonat des Mg bildet, welche nachher wieder unter B. von Alkalibikarbonat und $MgCO_3$ zerfällt, jedoch sind diese Verhältnisse infolge von Massenwirkungen nicht immer ganz zutreffend. — Geht bei langem Stehen an trockener Luft oder über konz. H_2SO_4 in $MgCO_3,3H_2O$ über. Nach dem Erhitzen auf 170° enthält es noch 44.52 bis 44.68 % MgO und 48.95 bis 49.06 % CO_2, enthält also bedeutend weniger als ein halbes Mol. H_2O und hat beim Erhitzen kein CO_2 verloren. KIPPENBERGER (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 178).

			KIPPENBERGER.
MgO	26.40	26.41	26.25
CO_2	29.04	28.69	28.81
H_2O	44.46	44.20	44.32
$MgCO_3,3^3/_4H_2O$	100.00	99.30	99.38

5. *Mit 4 Mol.* H_2O. — Scheidet sich neben γ) aus der Lsg. von $MgH_2(CO_3)_2$ bei sehr langsamem Verdunsten des CO_2 aus. — Schöne, stark glänzende, kurz prismatische Kristalle des monoklinen Systems von sechs bis neun mm Länge. Verwittert an der Luft. MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* 14, (1855) 252; *Recherches* 54; *J. B.* 1855, 344). Monoklin prismatisch: a : b : c = 1.6366 : 1 : 0.9653; β = 101°33′. Beobachtete Formen: m{110}, c{001}, q{011}, a{100}, o{111}, ω {11$\bar{1}$}, n{210}, ϱ {10$\bar{1}$}, σ {20$\bar{1}$}, ξ {12$\bar{1}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *116°6′; (111) : ($\bar{1}$11) = 73°51′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 86°49′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 83°47′; (001) : (100) = 78°27′; (001) : ($\bar{1}$01) = 33°14′; (001) : (110) = *83°55′; (001) : (111) = *44°45′; (001) : ($\bar{1}$11) = 51°30′; (001) : ($\bar{1}$21) = 65°58′. MARIGNAC. GROTH (*Chem. Kryst.* II, 1908, 212).

		MARIGNAC.
MgO	26.02	26.86
CO_2	28.07	27.86
$4H_2O$	45.91	
$MgCO_3,4H_2O$	100.00	

Die gleiche Verb. erwähnt DAMOUR (*Compt. rend.* 44, 561; *J. B.* 1857, 85). NÖRGAARD hält sie für ein Gemenge, doch bestimmte MARIGNAC MgO und CO_2 in je einem isolierten Kristall.

6. *Mit 5 Mol.* H_2O. — Man versetzt die Lsg. von $MgSO_4$ bei 0° mit Na_2CO_3 bis zur beginnenden Trübung, worauf sie beim Stehen reichlich

Kristalle des Pentahydrates ausscheidet. NÖRGAARD (*Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr.* [5] 2, (1850) 54). Eine konz. Lsg. von $MgCO_3$ in wss. CO_2 setzt, wenn man sie bei Winterkälte in einem leicht bedeckten Glase stehen läßt, um so weniger Trihydrat und um so mehr Pentahydrat ab, je niedriger die Temp. ist. — Durchsichtige, tafelförmige Kristalle, FRITZSCHE. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.1156 : 1 : 1.7817; β = 107°40′. Beobachtete Formen a {100}, c {001}, b {010}, m {110}, q {011}; prismatisch nach der b-Axe. (110) : (1$\bar{1}$0) = *93°30′; (011) : (001) = *59°30′; (110) : (001) = 78°0′. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, (1823) 375). GROTH (*Chem. Kryst.* II, 1908, 213). — Die Kristalle verlieren an der Luft sehr langsam zwei Mol. H_2O und werden hierbei undurchsichtig; schneller vollzieht sich diese Veränderung im Sonnenlichte. Unter W. werden sie bei 50° undurchsichtig, beginnen bei 75° CO_2 zu entwickeln und verwandeln sich, wenn man bis zum Aufhören der Entwicklung von CO_2 kocht, unter Beibehaltung ihrer Form in eine weiße, lockere M. von $5MgO,4CO_2,5H_2O$, welche oft noch mit $MgCO_3,3H_2O$ vermengt ist. Erhitzt man die Kristalle längere Zeit unter W. auf 50°, so verwandeln sie sich in ein Haufwerk von $MgCO_3,3H_2O$, ebenso wenn man sie mit W. bis zum Trübewerden und bis zur beginnenden Entwicklung von CO_2 kocht und hierauf unter W. stehen läßt. FRITZSCHE.

NÖRGAARD unterscheidet, im Gegensatz zu obigem, zwei verschiedene Arten von Pentahydrat:

1. *Tafelförmige Kristalle.* — Diese entstehen durch Umwandlung des bei niedriger Temp. aus der Lsg. von $MgSO_4$ mittels Na_2CO_3 gefällten, amorphen, normalen Salzes. NÖRGAARD. Sie sind, auf diese Weise erhalten, ausgezeichnet rein und ganz frei von SO_3. JÖRGENSEN. Sie halten sich unter der Mutterlauge oder in W., in trockenem oder in feuchtem Zustande unterhalb 16° unverändert, falls kein Trihydrat zugegen ist; anderenfalls erfolgt bald Verwitterung. Bei 20 bis 25° gehen sie unter W. in Trihydrat über. Ueber die Löslichkeit vgl. γ). — Verliert, in W. suspendiert, erst beim Erwärmen auf etwa 100° CO_2, wenn man Berührung mit den Gefäßwänden vermeidet. Berührt es diese selbst nur kurze Zeit, so beginnt Entwicklung von CO_2. Erhitzt man langsam unter sorgfältigem Umrühren, so schwillt das Salz bei 50° auf, klebt zusammen, haftet am Boden und zeigt sich in Nadeln des Trihydrats verwandelt. Bei fortgesetztem, langsamem Erhitzen verliert auch dieses Hydrat W., wird aber erst beim Kochen feinkörnig. Erhitzt man dagegen das in W. verteilte Pentahydrat sehr schnell auf etwa 90°, so werden die Tafeln, ohne vorher die Umwandlung in Nadeln zu zeigen, undurchsichtig, zwischen 80 und 90° unmittelbar feinkörnig und verwandeln sich dabei scheinbar in Monohydrat. NÖRGAARD.

2. *Säulenförmige Kristalle.* — Kristallisiert unterhalb 10° aus einer Lsg. von $MgCO_3$ in $MgSO_4$ oder in unter Druck mit CO_2 gesättigtem Wasser. NÖRGAARD. Im Habitus dem Tetrahydrat gleichend. KRAUT. Verwittert leichter als 1), haben sich jedoch die Tafeln von 1) durch längeres Liegen in der Mutterlauge weiter ausgebildet, so verhalten sie sich wie 2). Ueber Unterschiede in der Löslichkeit vgl. γ). Kochen zersetzt 2) leichter als 1). NÖRGAARD.

		FRITZSCHE.
MgO	23.55	23.70
CO_2	25.19	25.39
H_2O	51.26	50.91
$MgCO_3,5H_2O$	100.00	100.00

γ) *Wässrige Lösung.* — Sehr kleine Mengen des Trihydrates werden durch W. vollständig gelöst. BINEAU. Beide Formen des Pentahydrats

lösen sich in etwa 600 T. W. von 0 bis 7°. NÖRGAARD. Das Trihydrat löst sich bei 19° in 658 T. Wasser. BECKURTS (*Arch. Pharm.* **218**, (1881) 429). Die Lsg. des Trihydrates enthält in 100 T. bei

Temp.:	0°	6.5°	8°	16°	
T. $MgCO_3,3H_2O$:	0.15	0.153	0.155	0.179	NÖRGAARD.

In Molen pro l beträgt die Löslichkeit nach AUERBACH (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 161)

bei Temp.:	15°	25°	35°
Mol.:	0.0095	0.0087	0.0071

Beim Behandeln mit W. stellt sich beim Eintritt der Sättigung kein konstantes Leitvermögen ein. KOHLRAUSCH u. ROSE (*Ber. Berl. Akad.* **1893**, 453; *Z. physik. Chem.* **12**, 234; *J. B.* **1893**, 100). Später bestimmt KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44**, 197; *C.-B.* **1903**, II, 275) das spez. Leitvermögen der gesättigten Lsg. bei 18° zu $\varkappa \cdot 10^6 = 794$. Wird W. von 26° mit $MgCO_3,3H_2O$ gesättigt, so enthält es 0.0812 % MgO; nach Sättigung mit Magnesit enthält es nur 0.0027 % MgO; die Ggw. von $CaCl_2$ oder NaCl erhöht die Löslichkeit wesentlich. LJUBAVIN (*J. russ. phys. Ges.* **1892**, 1, 389; *Ber.* **26**, (1893) (Ref.) 86).

Ggw. von $MgSO_4$ erhöht die Löslichkeit des $MgCO_3$; so löst sich die beim Eintropfen von Na_2SO_4 in eine Lsg. von $MgSO_4$ entstehende Trübung beim Umrühren wieder auf, und zwar um so länger, je niedriger die Temp. ist. Unabhängig von der Konzentration löst in dieser Weise ein Mol. $MgSO_4$ bei

Temp.:	0°	10°	20°	30°	
Mol. $MgCO_3$:	0.20	0.15	0.11	0.08	NÖRGAARD.

Ein l H_2O, welches 60 g $MgSO_4,7H_2O$ und wenig NaCl enthält, vermag bis zu 5 g $MgCO_3$ aufzunehmen. Die stark alkal. Lsg. scheidet beim Erhitzen einen reichlichen Nd. aus, der sich beim Erkalten fast vollständig wieder löst. HUNT (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **42**, 49; *J. B.* **1866**, 175). — Auch Alkalisulfate bewirken eine erhöhte Löslichkeit. Versuche, diese Tatsache mit Hilfe der durch hydrolytische Spaltung entstehenden Nebenprodukte zu erklären: KIPPENBERGER (*Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **5**, 245; *J. B.* **1895**, 747). Ein physikalischer Unterschied zwischen den beiden Modifikationen des *Pentahydrates* besteht darin, daß die *Tafeln* sich bei 3 bis 4°, wenn noch feucht, zu etwa 4 % in $MgSO_4$ lösen, die *Säulen* dagegen hierin unl. sind, ebenso wie in Na_2CO_3, welches gleichfalls die Löslichkeit des $MgCO_3$ erhöht. Tropft man z. B. $MgSO_4$ in eine Lsg. von Na_2CO_3, so löst sich die entstehende Trübung, bis, unabhängig von der Konzentration auf ein Mol. Na_2CO_3 verbraucht sind bei

Temp.:	0°	5°	10°	20°	30°	
Mol. $MgSO_4$:	0.15 bis 0.20	0.10	0.08	0.06	0.04	NÖRGAARD.

Wss. Lsgg. von Alkalikarbonaten lösen nicht unbeträchtliche Mengen von frisch gefälltem $MgCO_3$ (im Original auch Zahlenangaben); wahrscheinlich bildet sich hierbei saures Magnesiumkarbonat und normales Alkalikarbonat; diese Lsgg. zersetzen sich mit der Zeit unter Abscheidung von β, 4). KIPPENBERGER (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 177). — Die Löslichkeit in Lsgg. von NaCl verschiedener Konzentration erreicht ein Maximum von 100 g NaCl im l, wenn in einer Atmosphäre gewöhnlicher Luft gearbeitet wird; beim Arbeiten in CO_2 (also B. von $Mg(HCO_3)_2$) nimmt der Gehalt mit steigender Menge an NaCl ab. In CO_2-freier Luft ist ein Maximum zu beobachten. Ein solches zeigt sich auch bei Anwendung einer Lsg. von Na_2SO_4 in einer Atmosphäre von CO_2, während in einer CO_2-freien Atmosphäre mit wachsendem Gehalt an Na_2SO_4 der Lsg. stetige Zunahme an $MgCO_3$ eintritt; eine solche Zunahme tritt in CO_2-freier Atmosphäre auch bei Anwendung einer Lsg. von Na_2CO_3 auf, in welcher übrigens Steigerung der Temp. Abnahme der Löslichkeit zur Folge hat. CAMERON u. SEIDELL (*J. Phys. Chem.* **7**, (1903) 578; *C.-B.* **1904**, I, 150). — Ueber Löslichkeit bei Ggw. von CO_2 vgl. unten, c). — Die wss. Lsg. entwickelt beim Kochen CO_2 und gibt einen

Nd. von Magnesia alba. SOUBEIRAN. Diejenige des Pentahydrats scheidet beim Stehen niedere Hydrate ab. NÖRGAARD.

c) *Saures.* $MgH_2(CO_3)_2$. — Nur in Lsg. bekannt. Bei Versuchen, die Verb. aus wss. Lsg. durch A. zu fällen, entstand stets $MgCO_3,3H_2O$. MONHAUPT (*Chem. Ztg.* **28**, 868; *C.-B.* **1904**, II, 1194) Eine Lsg. erhält man, wenn man Magnesia alba mit wss. CO_2 schüttelt. BERTHOLLET (*N. Gehl.* **3**, 263). Entsteht auch, wenn man MgO zu sauren Alkali- oder Ammoniumkarbonaten zusetzt und die Mischung, am besten im geschlossenen Gefäß, erhitzt. BRAMLEY u. COCHRANE (*Engl. Pat.* 13762 (1886); *C.-B.* **1888**, 57). — Existiert in wss. Lsg. nur bei großem Ueberschuß von freiem CO_2. Sinkt der Partialdruck des CO_2 unter 2%, so verliert die Lsg. das gesamte freie und einen Teil des halbgebundenen CO_2. Bei 15° enthält eine Lsg. vom Partialdruck 0 unter dem mittleren Barometerstand von Zürich 1.9540 g Bikarbonat und 0.7156 g Karbonat. TREADWELL u. REUTER (*Z. anorg. Chem.* **17**, 170; *C.-B.* **1898**, II, 262).

1 l mit CO_2 gesättigtes W. löst bei 750 mm Druck 0.115 g Magnesit. COSSA (*Ber.* **2**, 697; *J. B.* **1869**, 1242). — 1 T. $MgCO_3$ löst sich bei 5° unter einem Druck von

	1	2	3	4	5	6 Atm.
in	761	744	134	110.7	110	76 T. H_2O,

welches mit CO_2 gesättigt ist. MERKEL (bei WAGNER, *Wagners Jahresber.* **1867**, 213). — Bei 0 bis 4° lösen sich in mit CO_2 unter einem Druck von drei bis vier Atm. gesättigtem W. fast 9% des feuchten, tafelförmigen Pentahydrats. NÖRGAARD. — Die bei Atmosphärendruck mit CO_2 und MgO gesättigte Lsg. enthält genau soviel CO_2, als der Formel $MgH_2(CO_3)_2$ entspricht. SOUBEIRAN. — Leitet man mehrere Tage lang CO_2 durch W., in welchem Magnesia alba suspendiert ist, so enthält dasselbe im l 11.2 g MgO und etwa doppelt soviel CO_2, als der Formel $MgCO_3$ entsprechen würde. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, 301; *J. B.* **1857**, 85). — Ein T. $MgCO_3,3H_2O$ löst sich bei 20° und einem Druck von

Atmosphären:	1	2	3	4
in T., mit CO_2 gesättigtem W.:	72.4	30.5	26.0	21.1

und unter einem Druck von 5 Atm. bei 10° in 17.09, bei 15° in 18.6 und bei 40° in 44.64 T. H_2O. BECKURTS (*Arch. Pharm.* **218**, (1881) 429). — Löslichkeit mit CO_2 gesättigtem W. bei fast gleicher Temp., aber verschiedenem Druck:

Druck in Atmosphären:	1.0	2.1	3.2	4.7	5.6	6.2	7.5	9.0
Temp.:	19.5	19.5	19.7	19.0	19.2	19.2	19.5	18.7°
g $MgCO_3$ in 1 Liter:	25.79	33.11	37.3	43.5	46.2	48.5	51.2	56.6

desgl. bei fast gleichem Druck, aber verschiedener Temp.:

Druck in mm:	751	763	762	764	764	765	765	765	765
Temp.:	13.4	19.5	29.3	46.0	62.0	70.0	82.0	90.0	100.0
g $MgCO_3$ in 1 Liter:	28.45	25.79	21.95	15.7	10.35	8.1	4.9	2.4	0.0

ENGEL u. VILLE (*Compt. rend.* **93**, 340; *J. B.* **1881**, 214).

1 Liter H_2O löst nach Sättigung mit CO_2 bei dem Druck von einer Atmosphäre

bei Temp.:	3.5	12	18	30	40	50°
g $MgCO_3$ (in Form von Bikarbonat):	35.6	26.5	22.1	15.8	11.8	9.5

ENGEL (*Compt. rend.* **100**, (1885) 444). Die Löslichkeit des $MgCO_3$ in W. bei verschiedenem CO_2-Druck läßt sich nach dem Vorgange von SCHLÖSING (*Compt. rend.* **74**, 1552; **75**, 70; *J. B.* **1872**, 26), berechnen nach der Formel: $x^m = ky$, worin x die Tension, y die vorhandene Menge Bikarbonat, m die Konstante 0.362 und k die Konstante 0.0398 bedeutet. Wenn frühere Forscher andere Werte erhielten, so lag dies daran, daß sie von basischem Karbonat anstatt von normalem oder von MgO ausgingen; die Aufnahmefähigkeit des basischen Karbonates für CO_2 ist aber eine erheblich langsamere. ENGEL (*Compt. rend.* **100**, 352; *J. B.* **1885**, 468). — Die HCO_3-Ionenkonzentration in wss. gesättigter Lsg. bei verschiedenem Gehalt an CO_2 bei 16° läßt sich berechnen nach der Formel: $HCO_3 = 0.39\sqrt[3]{CO_2}$, in

welcher HCO_3 in Grammionen pro l, und CO_2 in Atmosphären CO_2-Druck gemessen wird. BODLÄNDER (*Z. physik. Chem.* 35, 23; *C.-B.* **1900**, II, 934).

Die Lsg. schmeckt bitter und reagiert alkalisch. BERTHOLLET. Auch bei großem Ueberschuß an CO_2, sowie auch nach dem Kochen reagiert die Lsg. alkal. auf Fernambuk, Curcuma und Rhabarber, PFAFF (*Schw.* **35**, (1822) 428), sowie auf Lackmus, PLEISCHL, GMELIN. Nach BERTHOLLET färbt sie Veilchensaft grün, rötet aber Lackmus. — Verdunstet man die Lsg. an der Luft, so verliert sie CO_2; ist das Vol. auf 1/4 verringert, so enthält sie im Liter 0.108 g MgO und auf 1 Mol. MgO wenig mehr als 1.5 Mol. CO_2. BINEAU. — Beim Durchleiten von atmosphärischer (also CO_2-haltiger) mit Wasserdampf gesättigter Luft durch W., welches $MgCO_3$ enthält, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen $MgCO_3$ und $MgH_2(CO_3)_2$ ein, derart, daß 50 % als $MgCO_3$ vorhanden sind, wenn die Lsg. nicht mit festem Karbonat in Berührung ist; ist dies jedoch der Fall, so liegt das Gleichgewicht bei 35 % $MgCO_3$. CAMERON u. BRIGGS (*J. Phys. Chem.* 5, 537; *C.-B.* **1902**, I, 163). — Beim Erhitzen auf 75° trübt sich die Lsg., klärt sich aber in der Kälte wieder, BERTHOLLET; sie scheidet beim Erhitzen — schon auf 50° — $MgCO_3,3H_2O$ ab, BERZELIUS, FRITZSCHE, ebenso beim Eindunsten im Vakuum, wobei also die Hälfte des CO_2 entweicht. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* **13**, 598). — Die unter Druck gesättigte Lsg. gibt auf Zusatz von NaCl einen Nd. von $NaHCO_3$, während $MgCl_2$ in Lsg. bleibt. Vgl. Bd. II, 1, S. 434.

B. *Magnesiumacetat.* $Mg(CH_3CO_2)_2,4H_2O$. — Kristallisiert schwierig; hinterbleibt beim Eindampfen der wss. Lsg. meist als farbloser, klebriger, sehr bitterer, zerfließlicher Gummi, WENZEL, ist jedoch auch kristallisiert zu erhalten, wenn man die in der Wärme stark konz. Lsg. möglichst langsam verdunstet. v. HAUER (*J. prakt. Chem.* **74**, (1858) 432). — Wird ferner kristallisiert erhalten, wenn man $MgCO_3$ mit Eisessig in ber. Mengen versetzt; hierbei tritt erst Entwicklung von CO_2 ein, wenn mit H_2O verd. und auf dem Wasserbade erwärmt wird. Wendet man die zur Entwicklung von CO_2 ausreichende, aber möglichst geringe Menge W. an, so kristallisiert die filtrierte Lsg. beim Stehen über H_2SO_4. Auch durch Behandeln der konz. wss. Lsg. mit A. und Ae. tritt im Laufe einiger Zeit Kristallisation ein. PATROUILLARD (*Compt. rend.* **84**, (1877) 553). — Sehr schöne, oft mehrere cm lange Kristalle. KUBEL (*Arch. Pharm.* [3] **24**, 158; *C.-B.* **1886**, 359). Monoklin. a : b : c = 0.7179 : 1 : 0.3900. $\beta = 93°14'$. Beobachtete Formen: p{110}, b{010}, c{001}, o{11$\bar{1}$}. (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *38°47'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 71°40'; (110) : (001) = 87°23'; (110) : (11$\bar{1}$) = 58°30'. GRAILICH (*Kryst. opt. Unters.*, 152). RAMMELSBERG (*Handb.* **1882**, II, 85). — D. des Tetrahydrats 1.454; des wasserfreien 1.420. SCHRÖDER (*Ber.* **14**, (1881) 1610). — Verwittert über H_2SO_4 und verliert bei 100° sein Kristallwasser langsam, aber vollständig. v. HAUER. — Verlor bei 134° 33.4 % H_2O; ber. 33.64 %. SCHRÖDER. — Hält sich an gewöhnlicher Zimmerluft, zerfließt allmählich an feuchter Luft. KUBEL (*Arch. Pharm.* [3] **230**, (1892) 173). — Ll. in W. und Alkohol. WENZEL.

Spez. Gew. der Lsg. des Tetrahydrats nach KUBEL:

%-Gehalt.	D.	%-Gehalt.	D.	%-Gehalt.	D.	%-Gehalt.	D.
1	1.0038	14	1.0528	26	1.0992	39	1.1515
2	1.0076	15	1.0566	27	1.1030	40	1.1559
3	1.0113	16	1.0605	28	1.1068	41	1.1603
4	1.0151	17	1.0644	29	1.1107	42	1.1647
5	1.0188	18	1.0684	30	1.1145	43	1.1692
6	1.0226	19	1.0732	31	1.1184	44	1.1737
7	1.0264	20	1.0762	32	1.1224	45	1.1782
8	1.0302	21	1.0800	33	1.1263	46	1.1828
9	1.0339	22	1.0839	34	1.1305	47	1.1874
10	1.0377	23	1.0878	35	1.1346	48	1.1921
11	1.0415	24	1.0916	36	1.1387	49	1.1968
12	1.0453	25	1.0954	37	1.1429	50	1.2015
13	1.0490			38	1.1472		

Leitfähigkeit bei 25° nach KÜMMEL (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 975):

v:	32	64	128	256	512	1024
Aeq. Leitf.:	71.5	77.1	81.5	85.0	87.6	90.0

Die Lsg. von 1 Mol. $Mg(CH_3CO_2)_2$ in:	50	100	200 Mol. H_2O
zeigt bei 21.52° die spez. Wärme:	0.9055	0.9473	0.9712
und die Mol.-Wärme:	944	1840	3635

MARIGNAC (*N. Arch. phys. nat.* **55**, 133; *Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, 410; *J. B.* **1876**, 72). Löst erhebliche Mengen $Mg(OH)_2$ unter B. eines basischen Salzes, dessen Lsg. stark alkal. reagiert, beliebig konzentriert werden kann und nur schwer eintrocknet. KUBEL (*Ber.* **15**, 684; *J. B.* **1882**, 816). Die Lsg. nimmt beim Kochen geringe Mengen von MgO auf, wobei sich gleichzeitig basisches Acetat abscheidet. Sie löst auch erhebliche Mengen PbO. KUBEL (*Arch. Pharm.* [3] **230**, 173; *J. B.* **1892**, 1673).

In dem Tetrahydrat fand SCHRÖDER 11.53 % Mg, ber. 11.21 %. In der entwässerten Verb. fand WENZEL 34 %, RICHTER (*Neuere Gegenst.* **6**, 5) 28.9 % MgO; ber. 28.17°.

C. *Magnesiumoxalat.* $MgC_2O_4,2H_2O$. — Durch Umsetzung von Alkalioxalaten mit $Mg(OH)_2$. BERGMAN (*Opusc.* **1**, 251; **3**, 364, 370). Man digeriert $MgCO_3$ mit wss. $H_2C_2O_4$ oder fällt die Lsg. eines Magnesiumsalzes mit einer solchen von Alkalioxalat. In letzterem Falle entsteht der Nd. bei ruhigem Stehen erst nach längerer Zeit, bei lebhaftem Schütteln jedoch in wenigen Sekunden. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **70**, (1839) 431). Der mit $K_2C_2O_4$ erhaltene Nd. ist stets kaliumhaltig. SOUCHAY u. LENSSEN (*Ann.* **100**, (1856) 317). — Auch aus einem wss. Gemisch von $MgCl_2$ oder $MgSO_4$ mit KHC_2O_4 scheidet sich MgC_2O_4 ab, während $KH_3(C_2O_4)_2$ in Lsg. bleibt. GRAHAM (*Ann.* **29**, (1839) 2). — In oxalsäurehaltigen, mit Magnesiamischung versetzten Fll. verhindert ein Zusatz von Ammoniumcitrat leicht das Ausfallen von MgC_2O_4. ERLENMEYER (*Ber.* **14**, 1869; *J. B.* **1881**, 1289) — Weißes Pulver. Die lufttrockene Verb., welche 2 Mol. H_2O enthält, verliert bei mehrtägigem Trocknen im Wasserbade nur 2.32 und beim Trocknen bei 148° im ganzen nur 3.42 % H_2O; der Rest scheint ohne Zers. der Verb. nicht völlig ausgetrieben werden zu können. GRAHAM. — Löst sich in 1500 T. W. von 10°, in 1300 T. sd. Wasser. SOUCHAY u. LENSSEN. Ein 1 W. löst bei 18° 300 mg $MgC_2O_4,2H_2O$. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **50**, 355; *C.-B.* **1905**, I, 200). Die durch Auflösen von $Mg(OH)_2$ in wss. $H_2C_2O_4$ erhaltene Lsg. besitzt die Fähigkeit, mehrhundertfach übersättigt zu werden. In vierzigfacher Uebersättigung ist sie noch gut zu untersuchen. Bei 0° kann man 10 %ige Lsgg. erhalten, während die Löslichkeit in unübersättigter Lsg. nur $^1/_{30}$ % beträgt; solche Lsgg. trüben sich allerdings bald, doch waren sie nach 1 $^1/_2$ Wochen noch 1.5-fach übersättigt. KOHLRAUSCH u. MYLIUS (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 1223; *C.-B.* **1904**, II, 890). — Zusatz von $H_2C_2O_4$ erhöht die Löslichkeit nicht, GRAHAM, erhöht sie kaum, BÉRARD (*Ann. Chim.* **73**, (1810) 263). Trägt man die Verb. in h. HCl, D. 1.12 ein, so kristallisiert beim Erkalten $H_2C_2O_4$. SOUCHAY u. LENSSEN. — Spez. Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. bei 18°: $\varkappa \cdot 10^6 = 200$. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44**, 197; *C.-B.* **1903**, II, 275). Die äquivalente Leitfähigkeit sinkt mit steigender Konzentration auffällig stark. KOHLRAUSCH u. MYLIUS (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 1223; *C.-B.* **1904**, II, 890).

Aeq.-Leitfähigkeit bei 18° nach KOHLRAUSCH u. MYLIUS:

v:	4.78	12.0	29.9	74.7	187	467
Leitfähigkeit:	9.98	13.54	18.88	26.60	37.17	50.6

Enthielt 27.35 %, BÉRARD, 27.59 %, GRAHAM, 26.32 %, THOMSON (*Phil. Trans.* **1808**, 63), MgO; ber. 27.03 %.

D. *Magnesiumtartrat.* a) *Basisches.* $MgO,MgH_4C_4O_6,2H_2O$. — Wird durch NH_3 aus den Alkalimagnesiumtartraten gefällt; nur ein sehr großer Gehalt an Ammoniumsalz verhindert die Fällung. — Weißes, sandiges Kristallpulver, aus mikroskopischen, linsenförmigen, bei sehr langsamer Ausscheidung kristallinischen Körnern bestehend. — Verliert das W. erst über 100°. — Löst sich in 4100 T. reinem oder NH_3-haltigem W., leichter bei Ggw. von NH_4Cl. MAYER (*Ann.* **101**, (1857) 164).

	Berechnet.	MAYER. Gefunden.
MgO	32.68	32.58
C	19.23	18.28
H	3.20	3.69

b) *Normales.* $MgH_4C_4O_6$. *Mit* 4 *oder* 5 *Mol.* H_2O. — Man digeriert verd. $H_6C_4O_6$ mit Magnesia alba und filtriert. Das Filtrat gibt beim Erkalten und Eindampfen eine Kristallrinde. DULK (*Schw.* **64**, (1832) 180, 193). — D. 1.67 JOHNSEN (*N. Jahrb. Miner. Beilagebd.* **23**, (1907) 246). — Löst sich in 122 T. W. von 16°. DULK. 100 g der wss. Lsg. enthalten bei 18.3° 1.05 g $MgH_4C_4O_6$. MAKOWETZKY (*J. russ. Phys. Ges.* **38**, 369; *C.-B.* **1907**, I, 302).

Leitfähigkeit nach KOHLRAUSCH u. HOLBORN (*Leitfähigk. der Elektrotyte, Leipzig* **1898**):

v:	32	64	128	256	512	1024
Aeq. Leitfähigkeit:	21.4	23.4	25.2	27.5	30.1	34.1

Die Lsg. besitzt nur geringen Geschmack. AVIAT (*J. Chim. méd.* **23**, (1847) 447). — Ll. in wss. $H_6C_4O_6$, doch wird aus dieser Lsg. kein saures Salz erhalten (vgl. jedoch c)). MAKOWETZKY. Ll. auch in wss. NH_4Cl. BRETT. — Eine mit $H_6C_4O_6$ versetzte Lsg. einer Magnesiumverbindung wird durch Zusatz von Alkali- oder Ammoniumhydroxyd oder -karbonat nicht gefällt. H. ROSE.

Enthält nach DULK 4 Mol. H_2O; derselbe fand 17.65 % MgO und 29.30 % H_2O; ber. 16.39 % MgO, 29.51 % H_2O; JOHNSEN fand jedoch 5 Mol. H_2O. Gef. 15.45 % MgO; ber. 15.26 %.

c) *Saures.* $Mg(H_5C_4O_6)_2,4H_2O$. — Entsteht bei Anwendung eines Ueberschusses von $H_6C_4O_6$. BERGMAN. Am besten erhältlich bei Anwendung eines Ueberschusses des normalen Salzes, anderenfalls mit Weinsäure stark verunreinigt. — Wasserhelle, kurze, sechsseitige Säulen. BERGMAN. Kristallrinden. DULK. D. 1.72. JOHNSEN. — Schäumt beim Erhitzen auf. — Ll. in Wasser. BERGMAN. Löst sich in 52 T. H_2O von 16°. DULK. Zerfällt beim Befeuchten mit W. unter B. von $MgC_4H_4O_6,5H_2O$. JOHNSEN. — Nach DULK wasserfrei; (gef. 12.88 % MgO, ber. 12.42); nach JOHNSEN dagegen 4 Mol. H_2O enthaltend.

III. Magnesium, Kohlenstoff und Stickstoff. A. *Magnesiumcyanid.* $Mg(CN)_2$. — Frisch gefälltes $Mg(OH)_2$ löst sich leicht, gebranntes MgO schwierig in wss. HCN. SCHEELE (*Opusc.* 2, 148). In festem Zustande nach der zur Darst. von $Ba(CN)_2$ von SCHULZ angegebenen Methode (vgl. S. 113). — Bildungswärme: Mg (fest) + $(CN)_2$ (gasförm.) = $Mg(CN)_2$ (gelöst) + 112.0 Kal. VARET (*Compt. rend.* **121**, 598; *J. B.* **1895**, 895; *Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 206). — Kleine, dem $Ca(CN)_2$ gleichende Kristalle; an der Luft beständiger als die Erdalkalicyanide. SCHULZ. — Die Lsg. wird durch das CO_2 der Luft gefällt, ebenso durch KOH oder $Ca(OH)_2$. SCHEELE.

B. *Ammoniummagnesiumkarbonat.* a) *Normales.* $(NH_4)_2CO_3,MgCO_3,4H_2O$. — 1. Kristallisiert nach Verlauf mehrerer Stunden aus einer k. wss. Mischung von $MgCl_2$ oder $MgSO_4$ mit überschüssigem, käuflichem Ammoniumkarbonat. FOUCROY (*Ann. Chim.* 2, (1789) 278). BUCHOLZ (*Gren's Grundr. d. Chem. von Buchholz* 1, 274). 1 T. käufliches Ammoniumkarbonat fällt aus einer Lsg. von 2 T. $MgSO_4$ die Hälfte des Mg in Form von Karbonat. 2 T. Ammoniumkarbonat fällen dagegen aus 1 T. $MgSO_4$ sämtliches Mg in Form dieser Doppelverbindung. GUIBOURT (*J. Chim. méd.* **1**, (1825) 418). Der Nd. ist anfangs flockig, später körnig kristallinisch; er entsteht erst nach einiger Zeit, bei seiner B. findet Aufbrausen statt. SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* **104**, 482; *J. B.* **1858**, 606). — 2. Entsteht in Lösungen, welche $(NH_4)_2CO_3$, bei Ggw. oder Abwesenheit von freiem NH_3 enthalten, auf Zusatz einer Magnesiumverbindung. SCHAFFGOTSCH. Enthalten die Lsgg. auf 1 Mol. $MgSO_4$ weniger als 4 Mol. $(NH_4)_2CO_3$, so scheidet sich anfangs $MgCO_3$, erst später die Doppelverbindung aus; sind auf 1 Mol. $MgSO_4$ noch mindestens 2 Mol. NH_4Cl zugegen, so fällt kein $MgCO_3$ aus. Die Doppelverbindung scheidet sich aus einem Gemisch von 1 Mol. $MgSO_4$ und 2 Mol. NH_4Cl auf Zusatz von wenig $(NH_4)_2CO_3$ langsam, auf Zusatz größerer Mengen schneller und vollständiger, bei 4 Mol. $(NH_4)_2CO_3$ fast vollständig aus; verwendet

man größere Mengen NH_4Cl, so sind zur gänzlichen Fällung auch mehr als 4 Mol. $(NH_4)_2CO_3$ erforderlich. Divers (*J. Chem. Soc.* **15**, 196; *Z. anal. Chem.* 1, 475; *J. B.* **1862**, 133). 3. Auch die Lsg. von MgO in wss. käuflichem Ammoniumkarbonat liefert nach einiger Zeit Kristalle. Wittstein (*Repert.* **57**, (1837) 67). Ebenso die Lsg. von $MgCO_3$ nach Zusatz von Ammoniumkarbonat. Schüttelt man Magnesia alba mit Ammoniumkarbonat, so liefert das Filtrat Kristalle, in welche sich auch der ungelöste Teil allmählich verwandelt. Favre (*Ann. Chim. Phys.* [3] **10**, 474; *Berzel. J. B.* **25**, 267). Enthielt die Fl. eine Kaliumverbindung, so besitzen auch die Kristalle einen Gehalt an K, welcher durch Auswaschen nicht entfernt werden kann; Na wird dagegen nicht aufgenommen. Schaffgotsch. Vgl. auch Weber (*Pharm. Viertelj.* 8, 161).

Durchscheinende, rhombische Kristalle. Döbereiner (*Schw.* **13**, (1815) 320). Entwickelt an der Luft NH_3. Der Geruch desselben verschwindet beim Trocknen über $CaCl_2$, stellt sich aber beim Befeuchten wieder ein. Guibourt. Liefert beim Destillieren eine Fl., welche Kristalle von $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3,H_2O$ absetzt, sowie ein Sublimat der gleichen Verbindung. Divers. Beim Glühen hinterbleibt MgO. Beim Uebergießen mit k. W. werden die Kristalle milchweiß, beim Waschen damit bleibt $MgCO_3$ zurück; mit sd. W. entsteht Magnesia alba. Favre. Trägt man die Verb. gepulvert in W. ein, so löst sie sich reichlich und zersetzt sich dann unter Abscheidung von $MgCO_3$. Divers. Wasser, welches Ammoniumkarbonat enthält, löst geringe Mengen der Verb., W., welches NH_4Cl enthält, löst etwas reichlicher. Favre. Divers.

		Favre.
N	11.17	11.60
MgO	16.28	15.77
CO_2	34.70	34.90
H	6.31	6.70
O	31.54	31.03
$(NH_4)_2CO_3,MgCO_3,4H_2O$	100.00	100.00

Guibourt fand 15.63, Schaffgotsch 15.5% MgO.

b) *Saures.* $(NH_4)_2O,2MgO,4CO_2$. α) *Mit* 9 *Mol.* H_2O. — Aus einer Magnesiumverbindung auf Zusatz eines großen Ueberschusses von $(NH_4)HCO_3$. — Körnig kristallinisches Pulver welches sich unter Verlust von NH_3 und H_2O in a) verwandelt. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **35**, 454; *J. B.* **1852**, 327).

		Deville.
$2NH_3$	7.3	7.3
2MgO	17.8	17.3
$4CO_2$	36.1	35.9
$10H_2O$	38.8	39.5
$(NH_4)_2O,2MgO,4CO_2,9H_2O$	100.0	100.0

β) *Mit* 12 *Mol.* H_2O. — Entsteht wie α), jedoch bei sehr niedriger Temp. — Weiß, glimmerartig, doppelbrechend. Verliert sehr leicht NH_3 und H_2O. Deville. — Die Existenz dieser Verbb., von Engel (*Compt. rend.* **1899**, 600) bezweifelt, wurde durch v. Knorre (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 283) bestätigt.

		Deville.
$2NH_3$	6.3	6.5
2MgO	15.2	15.8
$4CO_2$	32.4	33.1
$13H_2O$	46.1	44.9
$(NH_4)_2O,2MgO,4CO_2,12H_2O$	100.0	100.0

C. *Ammoniummagnesiumoxalat.* a) $(NH_4)_2O,3MgO,4C_2O_3,2H_2O$. — Eine wss. Mischung von $MgCl_2$ und $(NH_4)_2C_2O_4$ bleibt einige Zeit lang klar, setzt jedoch, wenn konz., nach einigen Stunden, wenn verd. nach Tagen oder Wochen die Doppelverbindung als weiße, schwach durchscheinende, geschmacklose Kristallrinde ab, welche mehr als 480 T. W. zur Lsg. gebraucht. Brandes (*Schw.* **27**, (1819) 18). Die B. dieser Verb. erfolgt be-

sonders bei Ggw. von überschüssigem NH_3. BONSDORFF. Löst man sie in HCl oder HNO_3, so wird sie durch Zusatz von NH_3 nicht wieder gefällt. BERZELIUS (*Lehrb.*) — SOUCHAY u. LENSSEN (*Ann.* 99, (1856) 45) erhielten statt dieser Verb. MgC_2O_4, welches nur 0.7 % NH_3 enthielt. Sie bestreiten daher die Existenz.

	Berechnet von GMELIN.		BRANDES.
$2NH_3$	34	6.86	9
$3MgO$	120	24.19	25
$4C_2O_3$	288	58.06	58
$3H_2O$	54	10.89	8
$(NH_4)_2O,3MgO,4C_2O_3,2H_2O$	496	100.00	100

b) $13(NH_4)_2O,5MgO,18C_2O_3,24H_2O$. — Entsteht wie a), wenn die Lsg. auf 1.0 T. $Mg(OH)_2$ 6.3 T. $H_2C_2O_4,2H_2O$ in Form von $(NH_4)_2C_2O_4$ enthält. Kristallrinden, die sich nach längerem Stehen bilden. W. zersetzt unter Ausscheidung von MgC_2O_4. SOUCHAY u. LENSSEN (*Ann.* 99, (1856) 43).

			SOUCHAY u. LENSSEN.
$13(NH_4)_2O$	676	25.98	25.99
$5MgO$	200	7.68	7.70
$18C_2O_3$	1296	49.77	49.61
$24H_2O$	432	16.57	
$13(NH_4)_2O,5MgO,18C_2O_3,24H_2O$	2604	100.00	

c) $5(NH_4)_2O,MgO,6C_2O_3$ *mit* 4 *bzw.* 8 *Mol.* H_2O. — Man sättigt eine konz. Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$ unter längerem Kochen mit MgC_2O_4, oder man sättigt $(NH_4)HC_2O_4$ mit $Mg(OH)_2$ und filtriert heiß. Beim Erkalten scheidet sich die Doppelverbindung in milchweißen Warzen ab, welche an der Luft verwittern und sich in k. und h. W. lösen, wobei jedoch ein Teil des MgC_2O_4 als Trübung zurückbleibt. KAYSER (*Pogg.* 60, (1843) 143). Klar löslich in wss. NH_4-Salzen. SOUCHAY u. LENSSEN.

	Berechnet von GMELIN.		KAYSER.
$10NH_3$	170	21.14	21.59
MgO	40	4.98	4.02
$6C_2O_3$	432	53.73	53.11
$9H_2O$	162	20.15	
$5(NH_4)_2O,MgO,6C_2O_3,4H_2O$	804	100.00	

KAYSER berechnete die Formel der Verb. zu $3(NH_4)_2O,MgO,7C_2O_3,7H_2O$. GMELIN (*Handb. d. organ. Chem.* Bd. 1, S. 836); vgl. d).

			SOUCHAY u. LENSSEN.
$5(NH_4)_2O$	260	29.69	29.83
MgO	40	4.56	4.51
$6C_2O_3$	432	49.31	49.26
$8H_2O$	144	16.44	
$5(NH_4)_2O,MgO,6C_2O_3,8H_2O$	876	100.00	

d) $6(NH_4)_2O,MgO,7C_2O_3,9H_2O$. — Man versetzt die Lsg. eines Magnesiumsalzes mit NH_3 bis zur stark alkal. Rk., darauf mit NH_4Cl bis zur Lsg. des entstandenen Nd., schließlich mit soviel $(NH_4)_2C_2O_4$, daß sich das vorhandene MgO zu $H_2C_2O_4,2H_2O$ wie 1 : 12.6 verhält. Nach längerem Stehen scheiden sich Kristallrinden aus. — Zersetzlich durch Wasser. SOUCHAY u. LENSSEN (*Ann.* 99, (1856) 42). — Vgl. auch c).

			SOUCHAY u. LENSSEN.		
$6(NH_4)_2O$	312	30.65	30.41		
MgO	40	3.93	3.92	3.96	3.91
$7C_2O_3$	504	49.51		49.50	49.56
$9H_2O$	162	15.91			
$6(NH_4)_2O,MgO,7C_2O_3,9H_2O$	1018	100.00			

e) $7(NH_4)_2O,MgO,8C_2O_3,8H_2O$. — Die Mutterlauge von d) setzt auf Zusatz von etwas W. und NH_3 nach mehreren Wochen in der Kälte milchweiße Krusten ab, die in W. unter teilweiser Zers. löslich sind. SOUCHAY u. LENSSEN.

			SOUCHAY u. LENSSEN.
$7(NH_4)_2O$	364	32.39	
MgO	40	3.56	3.56
$8C_2O_3$	576	51.24	51.26
$8H_2O$	144	12.81	
$7(NH_4)_2O,MgO,8C_2O_3,8H_2O$	1124	100.00	

IV. Magnesium, Kohlenstoff und Schwefel. A. *Magnesiumsulfokarbonat.* $MgCS_3$. — 1. Mg bildet mit W. und CS_2 (bei Abwesenheit von W. tritt keine Rk. ein, REICHEL) eine gelbe, l., (amorphe, SESTINI) Verb. WALKER (*Chem. N.* **30**, 28; *J. B.* **1874**, 235). Magnesiumband wird über ein Platinblech gewickelt (letzteres dient zur Beschleunigung der Rk.) und in einer Flasche halb mit W., halb mit CS_2 übergossen. Nach zwei bis drei Tagen ist das W. goldgelb gefärbt, indem sich nach: $3CS_2 + Mg_2 + H_2O = 2MgCS_3 + CO + H_2$ Magnesiumsulfokarbonat gebildet hat. TAYLOR (*Chem. N.* **45**, 125; *J. B.* **1882**, 254). — 2. Durch Fällen von $BaCS_3$ mit $MgSO_4$ und Verdunsten des Filtrates im Vakuum erhält man die Verb. als amorphe, citronengelbe Masse; während des Verdunstens bildet sich an der Oberfläche eine Haut und es verflüchtigt sich etwas CS_2. Löst sich in W. nur zum Teil unter Abscheidung eines basischen Salzes. BERZELIUS.

B. *Magnesiumrhodanid.* $Mg(SCN)_2,4H_2O$. — Darst. analog $Ca(SCN)_2, 3H_2O$, vgl. S. 345. — Besitzt getrocknet glimmerartiges Aussehen; zerfließlich. PORRET (*Phil. Trans.* **1814**, 527; auch *Schw.* **17**, (1816) 258). Die wss. Lsg. liefert über konz. H_2SO_4 undeutlich ausgebildete Kristalle, welche nicht ohne Zers. wasserfrei zu erhalten sind. Erhitzt man die Verb. nach möglichstem Trocknen im geschlossenen Gefäß, so bläht sie sich auf indem sie schmilzt, bräunt sich, entwickelt N und H_2S und hinterläßt einen festen, pulverigen Rückstand, welcher beim Behandeln mit W. einen Rückstand von $MgCO_3$ und eine Lsg. von MgS gibt. — Ist, wenn unzersetzt, ll. in W. und Alkohol. MEITZENDORFF (*Pogg.* **56**, (1842) 63). Enthielt 11.85 % Mg; ber. für $Mg(CNS)_2,4H_2O$ 11.32 %. MEITZENDORFF.

C. *Aethylendiammoniummagnesiumsulfat.* $(CH_2.NH_2)_2,H_2SO_4,MgSO_4,4H_2O$. — Aus der Lsg. ber. Mengen der Komponenten. — Kleine, weiße Nadeln, ll. in Wasser. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 29).

	Berechnet.	GROSSMANN u. SCHÜCK. Gefunden.
Mg	6.952	6.81
SO_4	54.70	53.91
H_2O	20.56	21.30

V. Magnesium, Kohlenstoff und Halogene. A. *Magnesiumchlorid-Pyridinchlorhydrat.* — Wird dargestellt wie die analoge Ba-Verb. (vgl. S. 115). Außerordentlich voluminös und zerfließlich; während des Zerfließens der gut kristallisierten M. an der Luft entweicht Pyridin. PINCUSSOHN (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 387).

B. *Magnesiumbromid-Anilin.* $MgBr_2$ *mit* 2, 4 *und* 6 *Mol.* $C_6H_5.NH_2$. — Die Existenz dieser Verbb. wurde gelegentlich der Untersuchung der Löslichkeitskurve von $MgBr_2$ in $C_6H_5.NH_2$ entdeckt. Diese Kurve hat von 10° an aufwärts als kristallinische Phase die Verb. $MgBr_2.6C_6H_5.NH_2$, die in rhombischen Tafeln kristallisiert und sich beim Erwärmen ohne zu schmelzen zersetzt. Kann auch durch Zusammenbringen der absol. alkoh. Lsgg. der Komponenten dargestellt und aus A. umkristallisiert werden. Wird durch W. unter völliger Ausscheidung des $C_6H_5.NH_2$ zersetzt. Die Umwandlung in $MgBr_2,4C_6H_5.NH_2$ findet bei 103° statt, doch läßt sich die Kurve der Verb. mit 6 Mol. Anilin bis 104° verfolgen, wenn noch nichts von der Verb. mit 4 Mol. Anilin vorgebildet ist; bei dieser Temp. enthält das System 9.04 % $MgBr_2$, was etwa der Zus. $MgBr_2.20C_6H_5.NH_2$ entspricht. — Die Löslichkeitskurve der Verb. $MgBr_2,4C_6H_5.NH_2$ ließ sich von 103 bis etwa 237° verfolgen; der Uebergang bei 103° ist gut zu beobachten, da die sich bildenden langen Nadeln den Inhalt des Röhrchens

nach allen Seiten durchschießen, wobei es den Anschein hat, als ob die ganze M. fest wird. — Die Verb. $MgBr_2,2C_6H_5.NH_2$ wurde von 237 bis etwa 270° beobachtet; bei dieser Temp. wird der Inhalt der Röhre braun. Dieselbe Verb. entsteht auch beim Zusammenbringen der ätherischen Lsgg. von $C_6H_5.NH_2$ und $MgBr_2$. MENSCHUTKIN (*Z. anorg. Chem.* 52, (1907) 158).

Löslichkeitsverhältnisse in Anilin: Löslichkeit von $MgBr_2,6C_6H_5.NH_2$ in Anilin:

Temp. in °	10	30	50	70	90	100	103.5
Gehalt an Gew.-%	3.2	3.9	5.1	7.5	12.8	18.5	27.5
Gehalt an Mol.-%	0.5	0.67	0.87	1.3	2.4	3.63	6.0

Löslichkeit von $MgBr_2,4C_6H_5.NH_2$ in Anilin:

Temp. in °	103	120	140	160	180	200	220	230	237
Gehalt an Gew.-%	24.0	24.3	24.9	26.0	28.3	33.5	45.0	55.0	76.3
Gehalt an Mol.-%	4.87	5.0	5.23	5.54	6.22	7.7	11.7	16.0	34.9

Löslichkeit von $MgBr_2,2C_6H_5.NH_2$ in Anilin:

Temp. in °	237	250	260	270
Gehalt an Gew.-%	76.3	77.3	78.1	79.0
Gehalt an Mol.-%	34.9	36.3	37.3	38.6

MENSCHUTKIN.

C. *Magnesiumjodid-Anilin.* MgJ_2 *mit* 4 *und* 6 *Mol.* $C_6H_5.NH_2$. — Die Untersuchung der Löslichkeitskurve von MgJ_2 in Anilin zwischen 0 bis 230° zeigte, daß dieselbe aus zwei Aesten besteht, von denen der erste (0 bis 189°) als kristallisierte Phase die Verb. $MgJ_2,6C_6H_5.NH_2$ hat. — Rhombische Kristalle, aus A. und Methylalkohol unzersetzt umkristallisierbar; zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. — Die Löslichkeitskurve der Verb. $MgJ_2,4C_6H_5.NH_2$ ließ sich von 188 bis 189° bis 230° beobachten; hier fängt die Verb. unter Ausscheidung von J an sich zu zersetzen. MENSCHUTKIN (*Z. anorg. Chem.* 52, (1907) 161).

VI. Magnesiumkarbonophosphat. $2MgHPO_4,2CO_2,MgH_2(CO_3)_2$. — Soll aus $Mg_3(PO_4)_2$ bei Ggw. von W. durch CO_2, unter Druck entstehen, jedoch nur in Lsg. beständig sein. BARILLÉ (*Compt. rend.* **137**, (1903) 566).

Magnesium und Kalium.

Uebersicht: A. Kalium-Magnesium (?), S. 476. — B. Kaliummagnesiumnitrit, S. 476. — C. Kaliummagnesiumsulfat, S. 477. — D. Kaliummagnesiumthiosulfat, $K_2S_2O_3,MgS_2O_3,6H_2O$, S. 480. — E. Kaliummagnesiumselenat, $K_2SeO_4,MgSeO_4,6H_2O$, S. 480. — F. Kaliumselenat-Magnesiumsulfat, $K_2SeO_4,MgSO_4,6H_2O$, S. 481. — G. Kaliummagnesiumfluorid, S. 481. — H. Kaliummagnesiumchlorid, $KCl,MgCl_2,6H_2O$ (Carnallit), S. 481. — J. $KCl,MgSO_4,3H_2O$ (Kainit), S. 483. — K. System KCl, $MgCl_2$, K_2SO_4, $MgSO_4$, H_2O, S. 484. — L. Kaliummagnesiumbromid, $KBr,MgBr_2,6H_2O$, S. 486. — M. Kaliummagnesiumjodid, $KJ,MgJ_2,6H_2O$, S. 486. — N. Kaliummagnesiumperjodat, S. 486. — O. Kaliummagnesiumorthophosphat, S. 487. — P. Kaliummagnesiummetaphosphat, S. 488. — Q. Kaliummagnesiumborat, S. 488. — R. Kaliummagnesiumkarbonat, S. 489. — S. Kaliummagnesiumoxalat, $K_2C_2O_4,MgC_2O_4,6H_2O$, S. 491. — T. Kaliummagnesiumtartrat, $K_2H_4C_4O_6,MgH_4C_4O_6,8H_2O$, S. 491.

A. *Kalium-Magnesium.* — Nach PHIPSON (*Proc. Roy. Soc.* **13**, 217; *J. B.* **1864**, 193) sollen sich Mg und K zu einer hämmerbaren, das W. bei gewöhnlicher Temp. zersetzenden Legierung vereinigen. Zufolge neueren Untersuchungen von SMITH (*Z. anorg. Chem.* 56, 109; *C.-B.* **1907**, II, 2029) sind jedoch die beiden Metalle in geschmolzenem Zustande praktisch nicht miteinander mischbar. Die Schmpp. der reinen Metalle werden durch Zusatz des anderen nicht verändert.

B. *Kaliummagnesiumnitrit.* — Analog dem Kaliumbaryumnitrit, vgl. S. 116. — Zerfließlich. LANG. — Eine Doppelverbindung von KNO_3 mit $Mg(NO_3)_2$ läßt sich nicht erhalten. MENDELEJEFF (*Ann.* **168**, (1873) 61).

C. *Kaliummagnesiumsulfat.* a) $K_2SO_4,4MgSO_4,5H_2O$. — Die künstliche B. dieser Verb. aus den Komponenten wurde bereits von MULDER (*Scheikund. Verhandel,* **1864**, 189) beobachtet. Durch Erwärmen einer Mischung von $MgSO_4,6H_2O$ und $K_2SO_4,MgSO_4,4H_2O$ oder auch aus Lsgg., welche 1 Mol. K_2SO_4 und 4 Mol. $MgSO_4$ enthalten, wobei anfangs Leonit (c, β), dann die Verb. a) entsteht, welche sich auf Kosten des Leonits vermehrt. Der Umwandlungspunkt liegt bei 72.5°. Aus Leonit allein entsteht die Verb. beim Erhitzen nicht. — Die einigermaßen eigentümliche Zus. $K_2Mg_4(SO_4)_5,5H_2O$ findet ihr Analogon in der Verb. $4MgSO_4,5H_2O$. VAN'T HOFF u. KASSATKIN (*Ber. Berl. Akad.* **1899**, 951).

		VAN'T HOFF u. KASSATKIN.	
K	10.47	10.8	10.7
Mg	13.06	13.1	13.5
SO_4	64.37	64.0	64.9
H_2O	12.1	12.6	12.5
$K_2SO_4,4MgSO_4,5H_2O$	100.00	100.5	101.6

b) $K_2SO_4,2MgSO_4$. (*Langbeinit.*) — Zuerst in der Nähe von Halberstadt beobachtet von ZUCKSCHWERDT (*Z. angew. Chem.* **1891**, 356). In kristallisierter Form gefunden von SIEBERT, gemessen von LUEDECKE (*Z. Kryst.* 29, (1898) 255). — Kubisch tetraedrisch pentagondodekaedrisch. Kombination von {100}, {1$\bar{1}$1}, {111}, {1$\bar{1}$2}, {210} und andere Pentagondodekaeder. — Die B. aus den Komponenten wurde bereits von MULDER beobachtet. — 1. Kristallisiert aus der Lsg. ber. Mengen der Komponenten oberhalb 85°, bei Zusatz wasserentziehender Mittel schon bei niedrigerer Temp.; als solches wirkt z. B. $MgCl_2$: Wenn man eine Lsg. von 17 g K_2SO_4, 49 g $MgSO_4,7H_2O$ und 75 g $MgCl_2,6H_2O$ durch Kochen so weit einengt, daß sich eingebrachtes Langbeinitpulver nicht mehr löst, dann langsam auf dem Wasserbade weiter einengt, bis gerade Ausscheidung von $MgCl_2$ einsetzt, worauf man ohne weiteres Einengen noch 24 Stunden auf dem Wasserbade digeriert, so erhält man Langbeinit, der nach dem Waschen mit A. von 50 % nur mit unwesentlichen Mengen Cl und H_2O verunreinigt ist. VAN'T HOFF, MEYERHOFFER u. COTTRELL (*Ber. Berl. Akad.* **1902**, 276). — 2. Die B. von Langbeinit durch Erhitzen von Leonit (c, β) vollzieht sich von selbst bei 100° noch nicht. Sie setzt erst ein beim Erhitzen auf 120° ein, geht dann aber auch unter 100° weiter. Der Umwandlungspunkt des Leonits in Langbeinit konnte zu 89° festgelegt werden. Andererseits liegt die Bildungstemperatur des Langbeinits aus einem Gemisch von Leonit und $MgSO_4,6H_2O$ bei 61°. Beide Umwandlungspunkte können nur unter Beobachtung gewisser Kunstgriffe festgestellt werden. In den natürlichen Salzlagern wird die Bildungstemperatur des Langbeinits durch die Anwesenheit anderer Salze noch weiter herabgedrückt. Bei gleichzeitiger Sättigung an Leonit, $MgSO_4,6H_2O$, NaCl und Kainit liegt die untere Bildungstemperatur des Langbeinits bei 37°; gleichzeitiges Auftreten von Sylvin kann nur bei noch höherer Temp. stattfinden. VAN'T HOFF, MEYERHOFFER u. COTTRELL. — 3. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten bei heller Rotglut und langsames Abkühlen bildet sich eine sich stark ausdehnende Schmelze, die in Hohlräumen gleichmäßig ausgebildete Oktaeder von b) enthält. Zuweilen durch Rhombendodekaeder modifiziert und parallel orientiert. Gemessen: (111):(1$\bar{1}$1) = 70°33'; (111):(110) = 35°16'. Absorbiert an der Luft 56.26 % H_2O; ber. für den Zerfall in $K_2SO_4,MgSO_4,6H_2O$ + $MgSO_4,7H_2O$: 56.44 %. MALLET (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 219).

		MALLET.
K_2O	22.70	22.88 (Diff.)
MgO	19.41	19.29
SO_3	57.89	57.83
$K_2SO_4,2MgSO_4$	100.00	100.00

c) $K_2SO_4,MgSO_4$. α) *Wasserfrei.* — Durch Zusammenschmelzen der Komponenten. BERTHELOT u. JLOSVAY (*Ann. Chim. Phys.* [5] **29**, (1883) 329). Erstarrt beim Abkühlen zu einer M., die doppelbrechende Substanz einschließt,

und aus meist unmodifizierten, parallel gruppierten Tetraedern besteht, die manchmal untergeordnet durch das entgegengesetzte Tetraeder modifiziert sind. Gemessen: (111):(11̄1̄) = 109°32′. — Absorbiert an der Luft in fünf Monaten nur 3.41 % H_2O. MALLET (*J. Chem. Soc.* 81, (1902) 1548). Beim Glühen in H entsteht zuerst reichlich H_2S, darauf S und H_2O; während ein Teil sich verflüchtigt, hinterbleibt ein Gemenge von K_2S und MgO. SCHUMANN (*Ann.* 187, (1877) 306).

β) Mit 4 *Mol.* H_2O. (*Leonit, Kaliumastrakanit.*) — Natürlich in den Kainitlagern zu Westeregeln vorkommend. Daselbst auch als feinkristallinischer Salzschlamm bei der Kainitverarbeitung gewonnen. NAUPERT u. WENSE (*Ber.* 26, (1893) 873). — Aus wss. Lsg. der Komponenten beim Eindampfen bei 100°, aus einer Lsg. von Schönit und Kochsalz bereits bei 60°. VAN DER HEIDE (*Ber.* 26, (1893) 414). Existenzgebiet vgl. bei Schönit (γ), auch bei Langbeinit (b). — Das natürliche Mineral bildet glasähnliche, anisotrope Massen, NAUPERT u. WENSE; das künstliche entsteht in eigentümlich gruppierten Tafeln. VAN DER HEIDE.

	V. D. HEIDE.			
K	21.3		21.2	
Mg	6.5	6.9		6.5
SO_4	52.5		52.7	
H_2O	19.6	19.6		19.4
$K_2SO_4,MgSO_4,4H_2O$	99.9			

	NAUPERT u. WENSE.		
K_2SO_4	47.5	45.3	44.5
$MgSO_4$	32.8	33.8	34.1
H_2O	19.7	19.9	20.3
$K_2SO_4,MgSO_4,4H_2O$	99.9		

Das von NAUPERT u. WENSE angewandte Material enthielt noch je etwa 0.5 % NaCl und $MgCl_2$.

γ) Mit 6 *Mol.* H_2O. (*Schönit, Pikromerit*). — Scheidet sich aus Meerwasser, MARCET, sowie aus Salzsolen, BUSCH, HERMANN (*Br. Arch.* 28, 257, 259) beim Eindampfen aus. Wird bei der Verarbeitung von Staßfurter Salz, von Salzsolen oder Meerwasser, bei der Umsetzung von KCl mit Kieserit zwecks Darst. von K_2SO_4, (vgl. Bd. II, 1, 49) beim Behandeln von Kainit (vgl. S. 483) mit W., endlich auch beim Abdampfen der gemischten Lsgg. der einzelnen Salze zur Kristallisation erhalten. — Wasserhelle, meist kurz prismatische Kristalle des monoklinen Systems, isomorph mit $(NH_4)_2SO_4,MgSO_4,6H_2O$, mit dem es eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bildet; die D. dieser Mischkristalle läßt sich durch eine gerade Linie ausdrücken, welche die Dichten der Komponenten verbindet. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 6, 193; *J. B.* 1890, 23). Isomorph auch mit den entsprechenden Selenaten. Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.7413 : 1 : 0.4993; β = 104°48′. Selten natürliche Kristalle. An künstlichen wurde beobachtet: p{110}, c{001}, a{100}, q{011}, r{20̄1}, b{010}, o{11̄1}. (110) : (1̄10) = *71°16′; (100) : (001) = 75°12′; (110) : (001) = *78°1′; (011) : (001) = 25°48′; (1̄11) : (001) = 44°24′; (1̄11) : (1̄1̄1) = 49°14′. Sehr vollkommen spaltbar nach r. TUTTON (*Trans. Chem. Soc.* 87, (1905) 1160). GROTH (*Chem. Kryst.* II, 1908, 509). — D.$^{3.9}$ 2.053, JOULE u. PLAYFAIR; 1.995, SCHIFF; 2.034, SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg* 1873; *J. B.* 1879, 33); D.$^{20°}_{4°}$ 2.034, TUTTON (*J. Chem. Soc.* 87, (1905) 1160; vgl. auch *J. Chem. Soc.* 69, (1896) 355). D. des ohne Schmelzung entwässerten 2.735 bis 2.750. SCHRÖDER (*Ber.* 7, 1117; *J. B.* 1879, 33). — Verliert bei 100° 18.48 % H_2O; ber. für 4 Mol. 17.87 %, TIEDGENS; etwas über 132° entweicht der Rest des Kristallwassers. GRAHAM.

Bildungsverhältnisse von Schönit (*und Leonit*) bei Ggw. ihrer Komponenten. — Schönit zerfällt bei —3° in seine Komponenten; der kryohydratische Punkt einer Lsg. dieser liegt bei —4.5°. Bei 72° verwandelt sich Schönit bei Ggw. von $MgSO_4,6H_2O$ (stabile Modifikation) in Kaliumastrakanit; bei Anwesenheit von K_2SO_4 liegt dieser Umwandlungspunkt bei 92°. Ist die Kaliumastrakanitlösung mit K_2SO_4 gesättigt, so siedet sie bei 102°, ist sie mit $MgSO_4,6H_2O$ gesättigt, so siedet sie bei 103°; B. von $MgSO_4,H_2O$ bei Ggw. von $K_2SO_4,MgSO_4,4H_2O$ läßt sich unter gewöhnlichem Druck nicht erzielen, wohl aber im zugeschmolzenen Rohr bei 106°. An dieser Stelle ist

auch zu erwähnen, daß der Umwandlungspunkt von $MgSO_4,7H_2O$ in $MgSO_4,6H_2O$ (labile Modifikation) bei Ggw. von Schönit bei 47.2° liegt. VAN DER HEIDE (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 416); vgl. auch BANCROFT (*J. Phys. Chem.* **1**, 337; *J. B.* **1897**, 147). — Löst man Schönit in W., so zerfällt er mehr oder weniger in die Komponenten. — Aus der Leitfähigkeit der wss. Lsg. geht hervor, daß in konzentrierteren Lsgg. noch unzersetztes Doppelsalz vorhanden ist, während dasselbe in verd. Lsgg. vollkommen zerfällt. Das gleiche Resultat zeigt die Bestimmung der D. der Lsgg., welche geringer ist als diejenige der Einzelsalze. Vgl. unten. MC KAY (*Elektrochem. Z.* **6**, 111; *C.-B.* **1899**, II, 690).

Löslichkeit der Komponenten bei verschiedenen Temperaturen:

Temp.	% Gehalt der Lsg. an		Mol-Verhältnis von K_2SO_4 zu $MgSO_4$ in Lsg.	100 T. W. lösen	
	K_2SO_4	$MgSO_4$		K_2SO_4	$MgSO_4$
10°	9.4	9.8	1:1.52	11.63	12.13
20°	10.9	10.8	1:1.43	13.92	13.79
30°	12.4	11.8	1:1.38	16.36	15.56
40°	13.8	13.1	1:1.34	18.88	17.92
50°	14.7	14.8	1:1.46	20.85	20.99
60°	15.2	16.3	1:1.55	22.19	23.79
70°	15.6	16.8	1:1.52	23.07	24.85
80°	16.0	17.1	1:1.56	23.91	25.56
90°	17.2	18.2	1:1.54	26.62	28.17

PRECHT u. WITTGEN (*Ber.* **15**, (1882) 1666); daselbst auch über Löslichkeit bei Ggw. von NaCl. Alte Angaben über die Löslichkeit bei 15°: KARSTEN (*Philos. der Chem. Berlin* **1843**, 99). — Weiteres über Löslichkeit vgl. unten.

Da nach obigem das Existenzgebiet des Schönits bei Ggw. von K_2SO_4 zwischen —3 und 92° liegt, so interpoliert VAN DER HEIDE die Löslichkeit bei —3° zu 7.45 K_2SO_4 und 8.5 $MgSO_4$, diejenige bei 92° zu 17.5 K_2SO_4 und 18.8 $MgSO_4$. Bei —3 bis 47.2° befindet sich Schönit neben $MgSO_4,7H_2O$; in Lsg. wurde bei letzterer Temp. 9.9 K_2SO_4 und 27.9 $MgSO_4$ ermittelt. Bei höherer Temp. bis zu 72° existiert Schönit neben $MgSO_4,6H_2O$ und zwar sind bei 72° 10.7 K_2SO_4 neben 29 $MgSO_4$ vorhanden. — An dem Gleichgewichtspunkt zwischen Kaliumastrakanit und K_2SO_4 (98°) findet man in Lsg. 18K_2SO_4 und 18.5$MgSO_4$, an demjenigen mit $MgSO_4,H_2O$ schließlich (72°) 10.8 K_2SO_4 und 29.4 $MgSO_4$. VAN DER HEIDE.

Nach VAN'T HOFF u. WILLIAMS (*Ber. Berl. Akad.* **1898**, 808) liegt der Uebergangspunkt von Schönit in Leonit bei 47.5°, falls entweder K_2SO_4 im Ueberschuß vorhanden ist, ebenso aber auch, wenn reiner Schönit angewandt wird, da sich bei dessen Zerfall K_2SO_4 ausscheidet. Die Umwandlung bei gleichzeitiger Ggw. von $MgSO_4,7H_2O$ vollzieht sich bei 41°, diejenige bei gleichzeitiger Anwesenheit von KCl und $MgSO_4,7H_2O$ bei 20°. VAN'T HOFF u. WILLIAMS.

Wässrige Lösung: Lösungswärme von $K_2SO_4,MgSO_4$ mit verschiedenem Wassergehalt in 400 Mol. H_2O bei 18°:

Wassergehalt:	0	1	2	3	4	5	6 Mol.
Lösungswärme:	+10.60	+6.122	+0.741	—2.038	—5.160	—7.954	—10.024 Kal.

THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, 165; *J. B.* **1878**, 88). Lösungswärme bei 18° des wasserfreien Salzes: 11.47 Kal.; des Hexahydrats: —9.96 Kal. PICKERING (*J. Chem. Soc.* **49**, 260; *J. B.* **1886**, 176). — Ueber die Löslichkeit vgl. oben die Angaben von PRECHT u. WITTGEN, außerdem folgende, ältere Angaben: 100 T. W. von 16.5° lösen 22.7 T. der wasserfrei gerechneten Verb., nämlich 13.4 T. K_2SO_4 und 9.3 T. $MgSO_4$. MULDER (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 227). 100 T. W. von

Temp.	0°	10°	20°	30°	35°	45°	55°	60°	65°	75°
lösen	14.1	19.6	25.0	30.4	33.2	40.5	47.0	50.2	53.0	59.8 T.

der wasserfreien Verb. TOBLER (*Ann.* 95, 193; *J. B.* 1855, 309). — Bei einem Gehalt an

% $K_2SO_4,MgSO_4.6H_2O$:	2	4	6	8	10	12	14	16
beträgt D.[15]	1.0129	1.0261	1.0394	1.053	1.0668	1.0808	1.095	1.1094

% $K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$	18	20	22
beträgt D.[15]	1.124	1.1388	1.1539

SCHIFF (*Ann.* 113, (1860) 183), nach der Berechnung von GERLACH (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 287). — Reicht das angewandte W. zur völligen Lsg. nicht aus, so hinterbleibt K_2SO_4; aus der Lsg. kristallisiert zuerst wieder Schönit, darauf erscheinen magnesiumreichere Salze. SCHWARZ (*Dingl.* 198, (1870) 159). Durch Umsetzung mit KCl erhält man K_2SO_4 und Carnallit; (vgl. Bd. II, 1, S. 49).

	Berechnet von TUTTON.	REICHARDT.	TUTTON.
K_2O	23.41	23.29	
MgO	9.95	10.41	10.02
SO_3	39.80	39.74	40.04
$6H_2O$	26.86	26.87	
$K_2SO_4.MgSO_4,6H_2O$	100.00	99.31	

Das von REICHARDT (*N. Jahrb. Miner.* 1865, 602; *J. B.* 1865, 900; *Arch. Pharm.* [2] 127, (1866) 46) untersuchte Material enthielt außerdem 0.25 % Cl. Bereits MITSCHERLICH gab obige Formel, welche ERLENMEYER (*Ber.* 2, (1869) 289) als $KO.SO_2.O.Mg.O.SO_2.OK$ deutet.

d) $KHMg(SO_4)_2,H_2O$ (*Hydrolangbeinitsulfatdihydrat*). — Aus mit HNO_3, HCl oder H_2SO_4 angesäuerten Lsgg. von K_2SO_4 und $MgSO_4$. Man löst z. B. 30 g $K_2SO_4,MgSO_4,4H_2O$ (Leonit) in 57 g HNO_3 von 80 % bei Zimmertemperatur Nach einigem Schütteln scheidet sich die Verb. ab, die abfiltriert, zweimal mit absol. A. und Ae. gewaschen und bei 60° getrocknet wird. — Wohlausgebildete, klare, prismatische, doppelbrechende Kristalle. Wird von W. sofort unter B. von $K_2SO_4,MgSO_4,6H_2O$ zersetzt. Da die Verb. sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 80° erhalten wurde, so ist ihr Existenzgebiet jedenfalls ein großes; oberhalb 100° findet wahrscheinlich Umwandlung in Langbeinit statt. — Läßt man 30 g der Verb. mit 5 g W. bei 25° stehen, so enthält die überstehende Lsg. auf 100 H_2O, 4.7 $MgSO_4$, 1.6 K_2SO_4, 3.3 H_2O. MEYERHOFFER u. COTTRELL (*Z. anorg. Chem.* 27, (1901) 442).

	Berechnet.	MEYERHOFFER u. COTTRELL. Gefunden.
Mg	8.32	8.33
Fixa	16.76	16.65
H_2SO_4	70.94	70.94
H_2O	12.30	12.6

D. *Kaliummagnesiumthiosulfat.* $K_2S_2O_3,MgS_2O_3,6H_2O$. — Vermischt man die h. Lsgg. der Komponenten, so kristallisiert beim Erkalten zuerst Kaliummagnesiumsulfat, bei weiterem Einengen in der Kälte erscheinen große Kristalle von D), welche bereits unter 100° unter Abscheidung von S schmelzen. KESSLER (*Pogg.* 74, (1848) 282). — Kristallmasse, die im Vakuum über H_2SO_4 kein W. verliert und an der Luft bald feucht wird. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, (1842) 304; 94, (1855) 512). Luftbeständige, nicht hygroskopische Kristalle, bis 1 cm groß, tafelförmig oder kurz prismatisch. FOCK u. KLÜSS (*Ber.* 23, (1890) 539).

	Berechnet von FOCK u. KLÜSS.		RAMMELSBERG.		FOCK u. KLÜSS.
K_2O	94	21.66	21.42	22.03	21.37
MgO	40	9.22	9.31	9.55	9.11
$2S_2O_3$	192	44.24			44.29
$6H_2O$	108	24.88			
$K_2S_2O_3,MgS_2O_3,6H_2O$	434	100.00			

E. *Kaliummagnesiumselenat.* $K_2SeO_4,MgSeO_4,6H_2O$. — Kristallisiert in sehr schönen, farblosen, luftbeständigen Kristallen des monoklinen Systems von rhomboedrischem Habitus, isomorph mit $(NH_4)_2SeO_4,MgSeO_4,6H_2O$.

Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.7485 : 1 : 0.5031; β = 104°18′ Gewöhnliche Kombination von m{110}, c{001}, q{011}, r{20$\bar{1}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *71°50′; (110) : (001) = *78°28′; (011) : (001) = *26°0′; ($\bar{2}$01) : (001) = 62°53′; (011) : (110) = 64°5′; (011) : ($\bar{1}$10) = 85°34′. Vollkommen spaltbar nach r. TUTTON. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 540). — Hart und spröde. D. 2.336. TOPSÖE (*Selens. Salte, Kopenhagen* **1870**, 47). $D.^{20°}_{4°}$ 2.365, TUTTON (*Z. Kryst.* **32,** (1900) 529; *J. Chem. Soc.* **87,** (1905) 1162). — Ll. in Wasser. TOPSÖE.

F. *Kaliumselenat-Magnesiumsulfat.* $K_2SeO_4,MgSO_4,6H_2O$. — Aus den Komponenten. Isomorph mit dem reinen Sulfat oder Selenat. v. GERICHTEN (*Ann.* **168,** (1873) 225).

G. *Kaliummagnesiumfluorid.* a) $KFl,MgFl_2$. — Man schmilzt in einem Platintiegel bei heller Rotglut KFl und trägt in die Schmelze in kleinen Anteilen MgO ein, welches sich allmählich auflöst; das KFl muß in großem Ueberschuß angewandt werden. Die langsam erkaltete Schmelze wird mit W. ausgezogen. — Quadratische, stark abgeplattete Prismen, einachsig negativ. D.° 2.8. Wird durch H_2SO_4 und HFl vollkommen zersetzt. DUBOIN (*Compt. rend.* **120,** (1895) 678).

		DUBOIN.	
K	32.50	32.32	32.19
Mg	20.00	19.73	19.79
Fl	47.50	47.95	48.02 (Diff.)
$KFl,MgFl_2$	100.00	100.00	100.00

b) $2KFl,MgFl_2$. — Man verfährt wie zur Darst. von a), verwendet aber größere Mengen MgO. Hierbei entsteht großenteils a), außerdem aber auch b) als durchsichtige, nicht zerbröckelnde, aber spaltbare M., die durch längeres Waschen mit sd. W. schwache Zers. erfährt. — D.° 2.7. Wird zersetzt durch H_2SO_4 und HCl. DUBOIN.

		DUBOIN.	
K	43.820	42.39	42.39
Mg	13.483	14.11	14.13
Fl	42.697	43.50	43.48 (Diff.)
$2KFl,MgFl_2$	100.00	100.00	100.00

H. *Kaliummagnesiumchlorid.* $KCl,MgCl_2,6H_2O$. (*Carnallit.*) a) *Vorkommen und Darstellung.* — Bildet einen Bestandteil der Staßfurter und anderer Salzlager. Besitzt Bedeutung als Material zur Darst. des KCl (vgl. Bd. II, 1, S. 92). — Kristallisiert aus den letzten Mutterlaugen des Seewassers, MARCET, besonders wenn man noch $MgCl_2$ hinzusetzt, MERLÉ (*Bull. soc. chim.* [2] **10,** 63; *J. B.* **1868,** 929); kristallisiert auch aus der Mutterlauge der Sole von Salzhausen, LIEBIG (*Kastn. Arch.* 9, 316), von Halle, SCHROEKER (*Z. ges. Naturw.* **19,** 160; *J. B.* **1862,** 767), u. a. m. Wird ferner erhalten aus den Lsgg. der Staßfurter Abraumsalze, denen ein Teil des KCl durch Kristallisation entzogen ist (vgl. Bd. II, 1, S. 93), aus den Lsgg. eines Gemenges von Kieserit oder Schönit und KCl oder aus den Lsgg. der Komponenten in nicht zu viel Wasser. Ueber die Darst. von „künstlichem Carnallit" vgl. Bd. II, 1, S. 93.

Reinigung des Carnallits. — Carnallit löst sich bei der Schmelztemperatur des $MgCl_2,6H_2O$ (116°) nur sehr wenig in diesem (etwa 1 %). Mit steigender Temp. wächst jedoch die Aufnahmefähigkeit für KCl so stark, daß z. B. bei 265° auf 1 Mol. $MgCl_2$ schon 1 Mol. KCl vorhanden ist. Man kann daher Carnallit bei erhöhter Temp. in geschmolzenem $MgCl_2,6H_2O$ auflösen und ihn aus der auf etwa 116° abgekühlten Schmelze wieder auskristallisieren lassen. Die Verunreinigungen des Carnallits bleiben beim Auflösen zurück und werden abfiltriert. MEYERHOFFER (*D. R.-P.* 92812 (1896); *J. B.* **1897,** 783). Es ist für das Verfahren nicht von Nachteil, wenn die M. während der Schmelze etwas W. verliert; es darf soviel W. verdampfen, daß sich das Hydrat $MgCl_2,4H_2O$ gerade auszuscheiden beginnt. Ein Carnallit, dem bereits vorher ein Mol. H_2O entzogen ist, wird bei 155°

schon zu einem Gemenge von festem KCl und einer flüssigen Schmelze zerfallen. Andererseits darf jedoch auch ein Ueberschuß von W. bei dem Verf. zugegen sein (bis neun Mol. auf ein Mol. $MgCl_2$). Meyerhoffer (*D. R.-P.* 99957 (1896); *C.-B.* **1899**, I, 318; *D. R.-P.* 109101 (1896); *C.-B.* **1900**, I, 1144). — Verwendet man eine sulfathaltige Löselauge, so hat man infolge B. eines schwerlöslichen Doppelsalzes ($K_2SO_4,2MgSO_4$) Verluste, wenn man, wie dies sonst üblich, bei Siedetemperatur arbeitet; man vermeidet diese Verluste, wenn man bei 65 bis 105° liegenden Tempp. löst. Tietjens (*D. R.-P.* 129864 (1901); *C.-B.* **1902**, I, 838).

b) *Existenzgebiet des Carnallits im System KCl-$MgCl_2$-H_2O und hiermit Zusammenhängendes.* — Die untere Bildungsgrenze des Carnallits liegt bei —21°, wie thermometrisch ermittelt wurde; bei Ueberschuß an $MgCl_2,12H_2O$ kann bei —16.6° völlige Schmelzung eintreten; als Folge hiervon kann sich eine starke Konzentrationsänderung in der Kurve der gesättigten Lsg. bei dieser Temp. bemerklich machen. Van't Hoff u. Meyerhoffer (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 64). — Die obere Zerfalltemperatur liegt (im zugeschmolzenen Rohr) bei 167.5°, wobei sich 75 % des KCl in festem Zustande ausscheiden, während der Rest sich mit sämtlichem $MgCl_2$ und H_2O in der Schmelze befindet. Zusatz von KCl hat auf diesen Zersetzungspunkt keinen Einfluß, Zusatz von $MgCl_2,4H_2O$ dagegen drückt den Schmp. herab, bis schließlich Sättigung an $MgCl_2,4H_2O$ erreicht ist, worauf der Schmp. bei weiterem Zusatz natürlich konstant bleibt; die so zu erreichende Temp. liegt bei 152.5°, die Zus. der Schmelze entspricht dann einer Formel $0.12KCl,MgCl_2,5H_2O$ oder 2.4 Mol. KCl und 20 Mol. $MgCl_2$ auf 100 Mol. H_2O. Die hier vor sich gehende Spaltung in Schmelze und Bodenkörper verläuft demnach nach: $KCl,MgCl_2,6H_2O + MgCl_2,4H_2O = 0.76KCl + 2(0.12KCl,MgCl_2,5H_2O)$. In ähnlicher Weise läßt sich eine derartige Schmelzmasse erhalten, wenn $KCl,MgCl_2,6H_2O$ unter einer Oelschicht geschmolzen wird; die Schmelze verliert alsdann W., ihr Sdp. sinkt von 167.5° fortwährend und bleibt schließlich bei 152.5° konstant; dieser Zerfall verläuft also nach: $KCl,MgCl_2,6H_2O = H_2O$ (Dampf) $+ 0.88KCl$ (Bodenkörper) $+ 0.12KCl,MgCl_2,5H_2O$ (Lsg.). Demgemäß besteht die Sättigungskurve an Carnallit aus zwei sich bei 167.5° schneidenden Aesten. Der eine, welcher von Lsgg. mit mehr als 6 Mol. H_2O ausgeht, beginnt bei —12°, dem Bildungspunkt von $MgCl_2,8H_2O$, der andere, welcher von Lsgg. mit weniger als 6 Mol. H_2O ausgeht, beginnt mit 152.5°, dem Ausscheidungspunkt von $MgCl_2,4H_2O$; beide treffen sich bei 167.5°. — Setzt man die Entwässerung bei 152.5° weiter fort, so hinterbleibt schließlich nur ein Gemisch von KCl und $MgCl_2,4H_2O$, welche durch Schlämmen weitgehend getrennt werden können. Van't Hoff u. Meyerhoffer (*Ber. Berl. Akad.* **1897**, 487). — Zur Charakterisierung des Carnallitfeldes ist erwähnenswert, daß unterhalb der Existenzgrenze desselben, also unter —22°, das KCl so wenig löslich ist, daß der Gehalt von Carnallitlösungen identisch wird mit dem Gehalt von Lsgg. von $MgCl_2$ bei den betreffenden Tempp. Oberhalb 152.5° wird, wie erwähnt, das Carnallitfeld von Lsgg. begrenzt, welche $MgCl_2,4H_2O$ und KCl enthalten; erhitzt man diese höher, so tritt bei 176° und einem Gehalt von 24 Mol. $MgCl_2$ und 4.1 Mol. KCl auf 100 Mol. H_2O B. von $MgCl_2,2H_2O$ ein; aus der Sättigungskurve dieses letzteren Systems wurde noch für eine Temp. von 186° ein Gehalt von 24 Mol. $MgCl_2$ und 6.3 Mol. KCl auf 100 Mol. H_2O bestimmt. Im Carnallitfeld selbst wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

a) Sättigung an Carnallit und Magnesiumchlorid:

bei —3.4°: 10 Mol. $MgCl_2$ und 0 Mol. KCl auf 100 Mol. Wasser.
bei 25°: 10.5 Mol. $MgCl_2$ und 0.2 Mol. (zu hoch? van't Hoff u. M.) auf 100 Mol. Wasser (Löwenherz, *Lit.* S. 485).
bei 79.95°: 12.39 Mol. $MgCl_2$ und 0.3 Mol. (interpoliert) KCl auf 100 Mol. Wasser.
bei 115.7°: 16.2 Mol. $MgCl_2$ und 0.4 Mol. KCl auf 100 Mol. Wasser.

b) Sättigung an Carnallit und KCl:

bei 25°: 9.9 Mol. $MgCl_2$ und 0.2 (?) Mol. KCl auf 100 Mol. Wasser (Löwenherz).
bei 154.25°: 12.4 Mol. $MgCl_2$ und 3.4 Mol. KCl.

Bemerkenswert ist, daß der Kaliumchloridgehalt über das ganze Carnallitfeld hin (jedenfalls bis gegen 120°) unabhängig davon zu sein scheint, ob außer dem Carnallit noch $MgCl_2,6H_2O$ oder KCl als Bodenkörper auftritt. — Die Löslichkeit von Carnallit in geschmolzenem $MgCl_2,6H_2O$ war bei 115.7° derart, daß auf 100 Mol. H_2O 16.2 Mol. $MgCl_2$ und 0.4 Mol. KCl in der flüssigen Phase vorhanden waren; bei den höheren Tempp. waren auf 100 Mol. H_2O stets 16.7 Mol. $MgCl_2$ in Lsg., und außerdem

bei Temp.:	129.9	144.8	153.6	167.5°
Mol. KCl:	0.6	1.67	2.5	4.17

Die graphische Darst. dieser Verhältnisse vgl. im Original. VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER (*Ber. Berl. Akad.* **1897**, 495; *Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 64).

Ueber Existenz bei gleichzeitiger Ggw. von $MgSO_4$, sowie bei Ggw. von $MgSO_4$ und NaCl vgl. unter J) und K), überhaupt in Systemen, welche, der Anordnung dieses Buches gemäß, erst später abgehandelt werden. bei diesen.

c) *Sonstige Eigenschaften.* — Natürlicher Carnallit bildet farblose, wasserhelle oder milchweiße, meist jedoch durch Eisenglimmer rot gefärbte grobkörnige, kristallinische Aggregate von muscheligem Bruch, D. 1.618, BISCHOF, 1.60, REICHARDT. Zuweilen auch faserig. KRAUSE. Künstlich dargestellt bildet er rhombische Kristalle von hexagonalem Habitus. — Rhombisch bipyramidal (pseudohexagonal). a : b : c = 0.5891 : 1 : 1.3759. Häufige (an künstl. Kristallen) beobachtete Formen: c {001}, m {110}, b {010}, o {111}, k {021}, x {112}, q {011}, y {113}, t {023}, r {101}. o k, x q, y t, ergänzen sich je zu einer pseudohexagonalen Pyramide. $(110):(1\bar{1}0)$ = *61°0'; (001) : (011) = 53°59'; (001) : (112) = *53°35'; (001) : (021) = 70°2'; (001) : (111) = 69°45'; (001) : (113) = 42°6'; (001) : (023) = 42°22'; $(111):(1\bar{1}1)$ = 56°32'; $(112):(1\bar{1}2)$ = 48°13'; $(113):(1\bar{1}3)$ = 39°47'. MARIGNAC. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 376). — Der totale Schmp. im zugeschmolzenen Rohr liegt bei 265°. VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 86). — Zerfließt an der Luft, wobei er einen Rückstand von KCl hinterläßt, während hauptsächlich $MgCl_2$ in Lsg. geht. LIEBIG. Löst man 20 T. Carnallit in 80 T. W. von 18.75°, so sinkt die Temp. um 1.75°. BISCHOF. — Auch A. entzieht den Kristallen $MgCl_2$, während KCl zurückbleibt. MARCET. — Ueber Diffusion der Lsg.: RÜDORFF (*Ber.* **20**, 3044; *J. B.* **1888**, 248). — Ueber Leitfähigkeit der wss. Lsg.: JONES u. KNIGHT (*Am. Chem. J.* **22**, 110; *C.-B.* **1899**, II, 602).

	Berechnet von KRAUT.		LIEBIG.	RAMMELSBERG.	MARIGNAC.	SCHRÖCKER.
K	39.1	14.11	13.51	14.00		14.95
Mg	24	8.64	7.62	8.22	8.94	7.84
3Cl	106.4	38.33	36.62		38.12	36.49
$6H_2O$	108	38.92		38.36		40.88
$KCl,MgCl_2,6H_2O$	277.5	100.00				100.16

Oder:

	Berechnet von KRAUT.		OESTEN. (Staßfurt.)	SIEWERT. (Staßfurt.)	GÖBEL. (Maman.)
KCl	74.6	26.88	24.27	27.41	25.62
$MgCl_2$	94.9	34.20	31.46	36.03	34.65
$6H_2O$	108	38.92		36.3—38.0	39.67
$KCl,MgCl_2,6H_2O$	277.5	100.00			99.94

MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **12**, (1857) 3). — OESTEN (*Pogg.* **98**, 161; *J. B.* **1856**, 884) fand außerdem 5.1% NaCl, 2.62% $CaCl_2$, 0.98% $CaSO_4$ und Fe_2O_3; SIEWERT (*Z. ges. Naturw.* **19**, 160; *J. B.* **1862**, 767) fand 0.23% NaCl, 1.14% $CuSO_4$. — Auch Tl-, Rb- und Cs-Verbb. finden sich im Carnallit. HAMMERBACHER (*Ann.* **176**, (1875) 82). — GÖBEL (*J. prakt. Chem.* **97**, 6; *J. B.* **1865**, 912). — Vgl. ferner Bd. II, 2, S. 189, 215.

J. $KCl,MgSO_4,3H_2O$. (Vielleicht auch $K_2SO_4,MgSO_4,MgCl_2,6H_2O$.) *Kainit.* — Findet sich im Steinsalzlager von Staßfurt und Kalucz. — Beim Zusammengießen der konz. Lsgg. von KCl und $MgSO_4$ tritt keine Fällung ein, erst nach einigen Stunden entstehen Kristalle. Jedes der beiden Salze verwandelt sich beim Liegen in der konz. Lsg. des anderen in K_2SO_4. KARSTEN (*Philos. der Chemie, Berlin* **1843**, 107, 171). — Man dampft eine Lsg. von 500 g $MgCl_2,6H_2O$, 40 g K_2SO_4 und 80 bis 90 g $MgSO_4$ auf

dem Wasserbade ein. Kristallisiert so frei von Carnallit, aber leicht mit $MgSO_4$ verunreinigt. Verwendet man nur 56 g $MgSO_4,7H_2O$, so ist das Prod. mit Carnallit verunreinigt, den man nach dem Abpressen durch Waschen mit absol. A. entfernt. DE SCHULTEN (*Compt. rend.* **111**, (1890) 928). — Eine ausführliche theoretische Abhandlung von MEYERHOFFER (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 145) über die Bildungsverhältnisse des Kainits läßt sich in der hier erforderlichen Kürze nicht wiedergeben. In derselben wird u. a. gezeigt, daß außer zwei Bildungstemperaturen des Kainits, welche bei etwa 76° und 85° liegen, noch zwei weitere Bildungstemperaturen existieren müssen; dieser Schluß wird aus der Polytherme des Kainits gezogen, d. h. aus dessen Gleichgewichtsverhältnissen bei variabler Temp., welche Polytherme für das ganze Existenzgebiet entwickelt wird. Es wird ferner gezeigt, daß die Schreibweise $KCl,MgSO_4,3H_2O$ für Kainit vor der Schreibweise $K_2SO_4,MgSO_4,MgCl_2,6H_2O$ den Vorzug verdient. Schließlich werden die technischen Verfahren zur Verarbeitung des Kainits vom Standpunkt der Gleichgewichtslehre erörtert. — (Die Schreibweise $KCl,MgSO_4,3H_2O$ wird auch befürwortet von TSCHERMAK (*Ber. Wien. Akad.* **63**, [1] 311; *J. B.* **1871**, 1183) und von ERLENMEYER (*Ber.* **2**, 289; *J. B.* **1869**, 19); für die andere Schreibweise tritt ein z. B. FRANK (*Ber.* **1**, 121; *J. B.* **1868**, 1019)). — Ueber das System KCl, $MgCl_2$, K_2SO_4, $MgSO_4$, H_2O vgl. unten, K). Ueber die B. des Kainits unter den in den ozeanischen Salzablagerungen herrschenden Bedingungen vgl. beim System $KCl—NaCl—MgCl_2—K_2SO_4—MgSO_4—H_2O$.

Natürlicher Kainit bildet fast durchscheinende, gelbliche, graue oder hellgraugrüne, körnige Massen von D. 2.131, ZINCKEN (*Jahrb. Miner.* **1865**, 310, 602, 859; *J. B.* **1865**, 899), 2.133 bis 2.154, REICHARDT (*Arch. Pharm.* [2] **127**, (1866) 41), 2.151, v. ZEPHAROVICH. $D.^{15}$ des künstlichen 2.120. DE SCHULTEN. — Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.2186 : 1 : 0.5863; $\beta = 94°54^1/_2$. Die natürlichen Kristalle zeigen vorwiegend c {001}, o {111}, ω {11$\bar{1}$}, r {201}, d {021}, a {100}, b {010}. (100) : (111) = *63°52′; (100) : (11$\bar{1}$) = *71°5½′; (111) : (11$\bar{1}$) = 105°47′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 54°1′; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 57°11′; (001) : (201) = 41°32′; (001) : (021) = 49°26′. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 443).

Wird an trockener Luft nicht feucht, verwittert beim Stehen über konz. H_2SO_4. RAMMELSBERG (*Arch. Pharm.* [2] **127**, 58; *J. B.* **1866**, 951). Verliert beim Erhitzen H_2O und (mehr als die Hälfte seines Gehaltes, TSCHERMAK) HCl. An feuchter Luft fließt eine Lsg. von $MgCl_2$ ab und es hinterbleibt Schönit (C, c)), welcher sich auch auf Kainit kristallisiert findet. W. und A. zersetzen in gleicher Weise, größere Mengen von W. lösen vollständig. ZINCKEN, FRANK. — 100 T. H_2O von 18° lösen 79.56 T. Kainit. KRAUSE (*Arch. Pharm.* [3] **6**, (1875) 326). Ein Gemenge gleicher T. A. und Ae., welches $MgCl_2$ löst, nimmt Kainit nicht auf. LEHMANN (*Henneberg's landwirtschaftl. J. B.* **1867** u. **1868**, 416).

		FRANK.			Berechnet von DE SCHULTEN.	TSCHERMAK.	DE SCHULTEN.
K_2SO_4	35.05	36.34	K	39.1	15.73	15.66	15.09
$MgSO_4$	24.15	25.24	MgO	40	16.09	16.75	17.17
$MgCl_2$	19.09	18.95	SO_3	80.1	32.18	32.34	33.30
$6H_2O$	21.71	19.47	Cl	35.5	14.28	14.56	14.03
$K_2SO_4,MgSO_4,MgCl_2,6H_2O$	100.00	100.00	$3H_2O$	54	21.72	20.73	20.50
			$KCl,MgSO_4,3H_2O$	248.7	100.00	100.04	100.09

K. *System KCl, $MgCl_2$, K_2SO_4, $MgSO_4$, H_2O.* — Bei gleichzeitiger Anwesenheit von $KCl,MgCl_2,6H_2O$, von $MgCl_2,6H_2O$ und von $MgSO_4,6H_2O$ enthält die gesättigte Lsg. bei 25° 101 Mol. Cl_2, 12 Mol. SO_4, 2 Mol. K_2 und 111 Mol. Mg. Enthält der Bodenkörper Carnallit, KCl und $MgSO_4,6H_2O$, so gehen in Lsg. 100 Mol. Cl_2, 12 Mol. SO_4, 2 Mol. K_2 und 110 Mol. Mg. Sind ferner $MgSO_4,6H_2O$, $MgSO_4,7H_2O$ sowie KCl in bei 25° gesättigter Lsg. Bodenkörper, so enthält diese Lsg. auf 1000 Mol. H_2O 70 Mol. Cl_2, 15 Mol. SO_4, 8 Mol. K_2 und 77 Mol. Mg. In dem Falle schließlich, daß

KCl, K_2SO_4 und $K_2SO_4,MgSO_4,6H_2O$ die Bodenkörper bilden, enthält die Lsg. bei 25° 46 Mol. Cl_2, 11 Mol. SO_4, 25 Mol. K_2 und 32 Mol. Mg auf 1000 Mol. H_2O. Löwenherz (*Z. physik. Chem.* **13**, (1894) 480; Nachbemerkung hierzu: *Z. physik. Chem.* **23**, (1897) 95).

Zusammensetzung sämtlicher gesättigter Lsgg., welche bei 25° in diesem System eine Rolle spielen und Tension dieser Lsgg. nach van't Hoff u. Meyerhoffer (*Ber. Berl. Akad.* **1897**, 1019); Tensionsbestimmung von van't Hoff u. Donnan (*Ber. Berl. Akad.* **1897**, 1146):

In 1000 Mol. H_2O sind bei 25° gelöst Moll.:	K_2Cl_2	K_2SO_4	$MgSO_4$	$MgCl_2$	Tension der Lsg. in mm Hg
1. Sättigung an einem Salze					
A. KCl	44				19.2
B. K_2SO_4		12			22.2
C. $MgSO_4,7H_2O$			58		20.9
D. $MgSO_4,6H_2O$				108	7.7
2. Sättigung an zwei Salzen.					
E. KCl, K_2SO_4	42	1.5			19
F. K_2SO_4, $K_2Mg(SO_4)_2,6H_2O$		16	22		21.6
G. $K_2Mg(SO_4)_2,6H_2O$, $MgSO_4,7H_2O$		14	38		20.4
H. $MgSO_4,7H_2O$, $MgSO_4,6H_2O$			15	73	(12)
J. $MgSO_4,6H_2O$, $MgCl_2,6H_2O$			14	104	7.5
K. $MgCl_2,6H_2O$, $KMgCl_3,6H_2O$	1			105	7.6
L. KCl, $KMgCl_3,6H_2O$	5.5			72.5	12.7
3. Sättigung an drei Salzen.					
M. KCl, K_2SO_4, $K_2Mg(SO_4)_2,6H_2O$	25		11	21	18
N. KCl, $K_2Mg(SO_4)_2,6H_2O$, $MgSO_4,7H_2O$	9		16	55	13.7
P. KCl, $MgSO_4,7H_2O$, $MgSO_4,6H_2O$	8		15	62	12
Q, KCl, $MgSO_4,6H_2O$, $KMgCl_3,6H_2O$	4.5		13.5	70	11.9
R. $MgSO_4,6H_2O$, $KMgCl_3,6H_2O$, $MgCl_2,6H_2O$	2		12	99	7.3

Mit Hilfe dieser Zahlen läßt sich ein Raummodell konstruieren, aus welchem die Kristallisationsverhältnisse ablesbar sind (vgl. Original). Die folgende Tabelle nach van't Hoff u. Meyerhoffer gibt einen Ueberblick über die Kristallisationsverhältnisse, falls man eine Lsg. gleicher Mol. K_2SO_4 und $MgSO_4$ bei 25° eintrocknen läßt und dabei die Ausscheidungen allmählich entfernt, so daß sie vor nachträglichem Aufzehren durch die Lsg. geschützt werden:

Buchst. (d. obere Tabelle).	Die Lsg. enthält:	Ausscheidung:
	$1K_2SO_4 + 1MgSO_4 =$ $0.696(K_2SO_4 + MgCl_2) + 0.304(MgSO_4 + K_2Cl_2)$	$0.152H_2SO_4$ $0.304K_2Mg(SO_4)_2,6H_2O$
M.	$0.24K_2SO_4$ $0.696MgCl_2$ $0.304K_2Cl_2$ = $0.129K_2SO_4$ $0.585MgCl_2$ $0.415K_2Cl_2$ $0.111MgSO_4$	$0.415K_2Cl_2$ $0.047K_2Mg(SO_4)_2,6H_2O$
N.	$0.082K_2SO_4$ $0.585MgCl_2$ $0.064MgSO_4$ = $0.065K_2SO_4$ $0.017K_2Cl_2$ $0.568MgCl_2$ $0.081MgSO_4$	$0.017K_2Cl_2$ $0.024MgSO_4,7H_2O$
P.	$0.065K_2SO_4$ $0.568MgCl_2$ $0.057MgSO_4$ = $0.032K_2SO_4$ $0.033K_2Cl_2$ $0.535MgCl_2$ $0.09MgSO_4$	$0.033K_2Cl_2$ $0.025MgSO_4,6H_2O$
Q.	$0.032K_2SO_4$ $0.535MgCl_2$ $0.065MgSO_4$=$0.0228K_2Cl_2$ $0.0092K_2SO_4$ $0.0878MgSO_4$ $0.5122MgCl_2$	$0.0414MgSO_4,6H_2O$ $0.0456KMgCl_3,6H_2O$
R.	$0.0092K_2SO_4$ $0.4666MgCl_2$ $0.0464MgSO_4$ = $0.0092K_2Cl_2$ $0.4574MgCl_2$ $0.0556MgSO_4$	$0.0556MgSO_4,6H_2O$ $0.0184KMgCl_3,6H_2O$ $0.439MgCl_2,6H_2O$
		$\Sigma K_2 = 1$ $\Sigma Mg = 1$ $\Sigma SO_4 = 1$ $\Sigma Cl_2 = 1$

Ueber die Verhältnisse bei gleichzeitiger Sättigung an NaCl vgl. später.

Ueber eine graphische Darstellungsart der wss. Lsgg. zweier und dreier gleichioniger Salze, reziproker Salzpaare und der Untersuchungen von VAN'T HOFF über die ozeanischen Salzablagerungen: JÄNECKE (*Z. anorg. Chem.* **51**, 132; *C.-B.* **1907**, I, 82; *Z. anorg. Chem.* **52**, 358; *C.-B.* **1907**, I, 1087; *Z. anorg. Chem.* **53**, 319; **54**, 319; *C.-B.* **1907**, II, 119, 770).

L. *Kaliummagnesiumbromid.* a) $KBr,MgBr_2,6H_2O$. — 1. Man verdunstet eine Lsg. von 30 g KBr und 700 g $MgBr_2,6H_2O$ langsam über H_2SO_4. DE SCHULTEN (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 167). — 2. Man behandelt eine bei gewöhnlicher Temp. gesättigte Lsg. von $MgBr_2$ mit gepulvertem KBr vier Tage lang unter öfterem Umschütteln und saugt von dem entstehenden Prod. die Mutterlauge ab. — 3. Eine bei gewöhnlicher Temp. gesättigte wss. Lsg. von 12 T. $MgBr_2$ wird mit einer sd. gesättigten Lsg. von einem T. KBr versetzt, worauf sich beim Erkalten anfangs KBr abscheidet, das jedoch im Laufe der weiteren Kristallisation vollständig in das Doppelsalz verwandelt wird. FEIT (*J. prakt. Chem.* [2] **39**, (1889) 373). — Nach DE SCHULTEN durchsichtige Prismen, D.[15] 2.134. — Rhombisch (pseudotetregonal). a : b = 0.975 : 1. Hexaederähnliche Kombination von {110} und {001}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *88°35'. SCHULTEN. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 377).

	Berechnet von DE SCHULTEN.	DE SCHULTEN.	LERCH.
K	9.51	9.24	9.52
Mg	5.93	6.10	5.64
Br	58.31	58.19	55.63
H_2O	26.25	26.67	29.21 (Diff.)
$KBr,MgBr_2,6H_2O$	100.00	100.20	100.00

Das Prod. von LERCH enthielt noch Mutterlauge, welche er nicht zu entfernen vermochte. Nach den Methoden von FEIT stets noch etwa 4 % KBr beigemengt enthaltend.

b) $2KBr,MgBr_2,6H_2O$ (?). — DE SCHULTEN, LERCH (*J. prakt. Chem.* [2] **28**, (1883) 348), sowie FEIT konnten diese Verb. nicht erhalten; es ist nicht unwahrscheinlich, daß nur ein Gemisch von a) mit KBr vorlag. — LÖWIG (*Repert.* **29**, 261) erhielt dieselbe aus dem Gemisch der Komponenten in durchsichtigen, geraden, rhombischen Säulen von kühlend bitterem, dem Borax ähnlichen Geschmack. Luftbeständig. Schmilzt beim Erhitzen im Kristallwasser. A. entzieht $MgBr_2$ und hinterläßt KBr; W. löst leicht; aus der bei 75 bis 87° verdunsteten Lsg. kristallisiert KBr. — Gef. 15.65 % K, 4.70 % Mg, 58.60 % Br, 21.05 % H_2O; ber. 14.77 % K, 4.54 % Mg, 60.33 % Br, 20.36 % H_2O. LÖWIG.

M. *Kaliummagnesiumjodid.* $KJ,MgJ_2,6H_2O$. — Man läßt eine Lsg. von 8 g KJ und 200 g $MgJ_2,6H_2O$ im Vakuum über H_2SO_4 verdunsten. — Abgeplattete Prismen, ähnlich $KBr,MgBr_2,6H_2O$. Beobachtete Flächen {001} und {110}. Winkel fast oder genau 90°. D.[15] 2.547. Sehr hygroskopisch. DE SCHULTEN (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 158). — Bereits von LERCH (*J. prakt. Chem.* [2] **28**, (1883) 352) dargestellt, jedoch in nicht völlig reinem Zustande.

		DE SCHULTEN.
K	7.09	7.34
Mg	4.42	4.36
J	68.93	69.00
H_2O	19.56	19.43
$KJ,MgJ_2,6H_2O$	100.00	100.13

N. *Kaliummagnesiumperjodat.* — Digeriert man $2K_2O,J_2O_7$ mit $2MgO,J_2O_7$, kocht und wäscht mit h. W. aus, so geht KJO_4 in Lsg. und ein Gemenge von KJO_4 und $4MgO,J_2O_7$ bleibt zurück, etwa nach: $2K_2O,J_2O_7 + 2(2MgO,J_2O_7) = 4MgO,J_2O_7 + 4KJO_4$. — 2. $MgSO_4$ fällt aus einer Lsg. von $2K_2O,J_2O_7$ sogleich einen reichlichen, kristallinischen Nd., während die Fl. saure Rk. annimmt. Die Ndd. besitzen die Zus. eines Gemenges oder einer Verb. von $4MgO,J_2O_7$ mit KJO_4 und H_2O und sind um so ärmer an K_2O, je verdünnter die Lsgg. waren. Sie scheinen nach: $3(2K_2O,J_2O_7) + 4MgSO_4 = 4MgO,J_2O_7 + 4KJO_4 + 4K_2SO_4$ zu entstehen. Ein Teil des K_2O wird ihnen durch h. W. in Form von KJO_4 entzogen; außerdem verschwindet hierbei freie HJO_4 und der Rückstand enthält außer KJO_4 noch basisches Magnesiumperjodat, $8MgO,J_2O_7$. RAMMELSBERG (*Pogg.* **134**, (1868) 503).

O. *Kaliummagnesiumorthophosphat.* a) *Normales.* $KMgPO_4$. *α) Wasserfrei.* — Bildet sich beim Glühen von $Mg_2P_2O_7$ mit 1 Mol. K_2CO_3; die zu WEBER's Analyse verwandte Substanz war mit ammoniakalischem W. ausgewaschen worden, wobei sie unter Verlust von K_2O teilweise in $MgHPO_4$ übergegangen war. H. ROSE (*Pogg.* **77**, 295; *J. B.* **1849**, 232). — 2. Man trägt in eine Schmelze von K_3PO_4 oder von $K_4P_2O_7$, u. U. bei Ggw. von etwas $MgCl_2$, entweder MgO oder $MgCO_3$ ein, läßt langsam erkalten und zieht mit W. aus. Bei Anwendung eines Ueberschusses von $MgCl_2$ oder bei Ggw. von viel KCl bildet sich Wagnerit. OUVRARD (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1729; *Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 310). — 3. Man erhitzt eine innige Mischung von 1 T. $Mg_2P_2O_7$ und 25 T. K_2SO_4 mehrere Stunden lang auf über 800° und laugt die M. mit h. W. aus. — Weißes Pulver, aus durchsichtigen Kristallnadeln bestehend. Diese zeigen zuweilen Sprünge, welche wahrscheinlich Flächen entsprechen, die auf der Hauptachse senkrecht stehen. GRANDEAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 202). Wahrscheinlich rhombisch. $D.^{20}$ 2.6. Ll. in Säuren. OUVRARD.

	Berechnet von GRANDEAU.	WEBER.	OUVRARD.	GRANDEAU.	
K_2O	44.94	46.88	44.84	44.95	44.67
MgO	25.32	22.15	25.26	25.19	25.43
P_2O_5	29.74	28.45	29.44	29.58	29.72
$KMgPO_4$	100.00	97.48	99.54	99.72	99.82

β) Mit 6 *Mol.* H_2O. — Kristallisierte aus Bier nach Zusatz von K_2CO_3. METZ (*Bayer. Bierbrauer* **1872**, No. 4 u. 5; *C.-B.* **1872**, 558). — Man erhitzt eine Lsg. von 1 Mol. H_3PO_4 und 1 Mol. K_2CO_3 bis zur Vertreibung des CO_2, läßt abkühlen und trägt bei möglichst niederer Temp. stark geglühtes und geschlämmtes MgO ein, bis die Fl. neutral reagiert. Hierbei löst sich das MgO anfangs und verwandelt sich dann bei mehrtägigem Stehen in eine kristallinische, aus mikroskopischen, sehr flachen, rhombischen Säulen bestehende M., welche man durch Pressen von der Mutterlauge befreit. SCHRÖCKER u. VIOLET (*Ann.* **140**, 229; *J. B.* **1866**, 178). — Rhombisch pyramidal. a : b : c = 0.5584 : 1 : 0.9001. Gewöhnliche Kombination: c{001}, q{011}, p{120}, mit ungleicher Entwicklung der oberen und unteren c-Fläche; seltener r{101}, n{021}, q{011}. (011) : (0$\bar{1}$1) = *83°59′; (120) : (1$\bar{2}$0) = *96°19′; (101) : (10$\bar{1}$) = 63°38′; (021) : (02$\bar{1}$) = 58°6′; HAUSHOFER (*Z. Kryst.* 7, (1883) 265). GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 840). — Wird durch W. zersetzt. Verliert bei 100° 5 Mol. H_2O. SCHRÖCKER u. VIOLET.

		SCHRÖCKER u. VIOLET (Mittel).
K_2O	17.67	15.95
2MgO	15.04	15.55
P_2O_5	26.70	27.24
$2H_2O$ (beim Glühen)	6.77	6.03
$10H_2O$ (bei 110°)	33.83	35.62
$KMgPO_4,6H_2O$	100.01	100.39

b) *Saures.* *α)* $K_2O,4MgO,2P_2O_5,31H_2O$ *bzw.* $KHMg_2,(PO_4)_2,15H_2O$. — Ohne Angabe der Darst. kristallographisch beschrieben von HAUSHOFER (*Z. Kryst.* 7, (1883) 262). Triklin, pinakoidal. a : b : c = 0.9418 : 1 : 0.5003. α = 90°7′; β = 92°4′; γ = 95°48′. Täfelchen nach a{100}, mit den Randflächen b{010}, p{110}, q{120}, c{001}, r{10$\bar{1}$}. (100) : (001) = *87°5′; (100) : (010) = *84°11′; (10$\bar{1}$) : (100) = *64°9′; (110) : (100) = *40°31′; (10$\bar{1}$) : (110) = *70°34′; (120) : (100) = 57°24′. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 840).

β) $K_2O,4MgO,2P_2O_5,7H_2O$. — Entsteht wie die Verb. $2K_2O,6MgO,3P_2O_5,9H_2O$, vgl. *γ)* nach (1), wenn man auf 1300 statt auf 500 ccm auffüllt, so daß die Kristallisation langsamer erfolgt. Enthielt 14.04 % K_2O, 24.49 % MgO, 43.03 % P_2O_5, 18.40 % H_2O. CHEVRON u. DROIXHE (*Bull. Acad. Belg.* [3] (1888) 477).

γ) $2K_2O,6MgO,3P_2O_5,9H_2O$ *bzw.* $K_2HMg_3(PO_4)_3,4^1/_2H_2O$. — Man versetzt eine Lsg. von 12 g KH_2PO_4 mit einer solchen, welche 35.0 g $KHCO_3$ und 21.7 g kristallisiertes $MgSO_4$ (mit 51.22 % H_2O) enthält und verdünnt auf

500 ccm. Unter Entwicklung von CO_2 bildet sich nach kurzer Zeit ein kristallinischer Nd., welcher filtriert und nur einmal mit k. W. ausgewaschen wird, da er an dasselbe K_2O und P_2O_5, weniger MgO abgibt. Bei 100° getrocknet enthält er 9 Mol. H_2O (1). Kristalle, welche nachträglich aus der Mutterlauge ausfielen, waren etwas wasserärmer (2). Die gleiche Verb. entsteht auch in ähnlicher Weise aus 12 g KH_2PO_4, 10.85 g kristallisiertes $MgSO_4$ und 18.0 % $KHCO_3$, aufgefüllt auf 350 ccm (3).

(1) enthielt 17.91 % K_2O, 23.82 % MgO, 41.64 % P_2O_5, 16.19 % H_2O, Summe 99.56 %.
(2) enthielt 18.62 % K_2O, 24.07 % MgO, 42.24 % P_2O_5, 14.85 % H_2O, Summe 99.78 %.
(3) enthielt 18.24 % K_2O, 24.27 % MgO, 42.56 % P_2O_5, 14.71 % H_2O, Summe 99.78 %.
CHEVRON u. DROIXHE.

P. *Kaliummagnesiumdimetaphosphate.* a) $K_2Mg_2(P_2O_6)_3$. — Man löst MgO in geschmolzenem KPO_3, läßt langsam erkalten und zieht mit W. aus. Ziemlich große, monokline Prismen von etwa 100°. D.[20] 2.4. OUVRARD.

		OUVRARD.	
K_2O	15.68	15.29	15.31
MgO	13.33	13.45	13.65
P_2O_5	70.99	70.51	70.45
$K_2Mg_2(P_2O_6)_3$	100.00	99.25	99.41

b) $K_2Mg(P_2O_6)_2,4H_2O$. — Aus der Lsg. von $K_2P_2O_6$ auf Zusatz der entsprechenden Menge $MgCl_2$. Kleine, rundliche Kristalle. Löslich in 10.2 T. W.; verliert das Kristallwasser bei 150° und ändert sich beim Glühen insofern, als es dadurch unveränderlich gegen Alkalikarbonatlösung wird. Bei heller Rotglut nicht schmelzbar. Von Säuren leicht zersetzlich, besonders von sd. H_2SO_4, wobei sich H_3PO_4 bildet. GLATZEL (*Dissert. Würzburg* 1880).

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.
K	15.92	15.99
Mg	4.89	4.86
P	25.31	25.22
H_2O	14.69	14.84

Q. *Kaliummagnesiumborat.* a) $KMg_2B_{11}O_{19},9H_2O$. — Natürlich als *Kaliborit.* Findet sich im *Pinnoit*, vgl. S. 453, in Knollen mit traubiger Oberfläche. Beim Behandeln mit W. werden die geringen, als Kitt dienenden Beimengungen von NaCl herausgelöst und es hinterbleibt ein Pulver, welches u. Mk. aus scharfkantigen, wasserhellen, farblosen Kristallkörnern besteht. FEIT (*Chem. Ztg.* **1889**, 1188). — *Künstliche Darstellung.* — 1. Man fügt zu einer Fl. in welcher Pinnoitbildung erfolgen könnte (vgl. S. 453), das zur B. des Kaliborits noch fehlende KCl, wobei man folgendermaßen verfährt: Man fällt eine Lsg. von 100 g $Na_2B_4O_7,10H_2O$ in 450 g H_2O in der Wärme mit einer solchen von 53 g $MgCl_2,6H_2O$ in 50 g H_2O, und setzt zur Beförderung der Pinnoitbildung NaCl in steigender Menge während mehrerer Tage bis zum Gesamtbetrage von 50 g zu. Sobald der Beginn der Umwandlung der Fällung in Pinnoit u. Mk. beobachtet wird, setzt man 100 g KCl hinzu und digeriert 24 Stunden lang bei 100°. Die sich ausscheidenden Rhomben, welche sehr an Gips oder Glauberit erinnern, werden nach einigen Tagen mit W. bis zur Entfernung des Cl ausgewaschen und dann getrocknet. VAN'T HOFF (*Ber. Berl. Akad.* **1902**, 1008). — 2. Man verfährt wie bei 1), jedoch unter Fortlassung des NaCl: Man löst 65 g H_3BO_3 und 29 g KOH in 464 g H_2O und gibt eine Lsg. von 53 g $MgCl_2,6H_2O$ in 50 ccm H_2O hinzu; bei 100° gibt man dann allmählich 30 g H_3BO_3 und 144 g KCl hinzu und digeriert 10 Tage, wobei man den Kaliborit in Form schiefer Sechsecke erhält. — 3. Direkt aus Magnesium- und Kaliumborat: 30 g H_3BO_3 werden in höchstens 300 ccm H_2O gelöst und die Lsg. mit $Mg(OH)_2$ oder Magnesia alba abgestumpft (B. von $MgO,3B_2O_3,7H_2O$). Nach dem Filtrieren wird auf 75 g eingeengt. Hierzu fügt man eine Lsg. von

3.6 KOH und 10 g H_3BO_3 in 30 ccm H_2O und erhitzt auf 100°, wobei man zur Vermeidung von Krustenbildung umrührt. Der sich im Laufe einiger Tage ausscheidende Kaliborit wird abgesaugt und gewaschen. So dargestellt besitzt er keine charakteristische Form. VAN'T HOFF. — D.[20] des natürlichen 2.05, FEIT; D.[10] 2.109 bis 2.129, LUEDECKE (*Z. Kryst.* 18, (1891) 481); D. 2.127, MILCH (*Z. Kryst.* 18, (1891) 478). D.[25] des künstlichen 2.081. VAN'T HOFF. Monoklin domatisch; a : b : c = 1.2937 : 1 : 1.7539; β = 99°48′. Beobachtete Formen: a{100}, m{110}, n{111}, o{$\bar{1}$12}, x{$\bar{1}$01}, r{311{; c{001} als Spaltfläche. (111) : (1$\bar{1}$1) = *77°42′; (111) : (100) = 64°2′; (111) : (110) = 27°3′; (100) : (001) = 80°12′; (100) : (10$\bar{1}$) = *57°49′; ($\bar{1}$01) : (001) = 41°59′; ($\bar{1}$01) : (111) = *81°33′; ($\bar{1}$12) : ($\bar{1}\bar{1}$2) = 80°23½′; (11$\bar{2}$) : (100) = 80°12½′; ($\bar{1}$12) : ($\bar{1}$01) = 43°53′; (311) : (3$\bar{1}$1) = 64°10′; (311) : (001) = 64°8′. L. MILCH. — Swl. in W., die Lsg. reagiert alkal.; sll. in Mineralsäuren. Schwer schmelzbar. FEIT.

	Berechnet von				VAN'T HOFF.		
	VAN'T HOFF.	FEIT.	MILCH.	LUEDECKE.	nach 1)	nach 2)	nach 3)
K_2O	7	6.48	8.1	7.4	5.9	6.7	6.4
MgO	12	12.06	13.8	12.2	13.9	11.7	11.5
B_2O_3	24	57.46	52.4	57.4	55.6	57.1	57.3
H_2O	57	24.00	23.8	24.0	24.6	24.5	24.8
$KMg_2B_{11}O_{19},9H_2O$	100	100.00	98.1	100.0	100.0	100.0	100.0

FEIT hatte die Formel $K_4Mg_9B_{48}O_{83},39H_2O$ berechnet, MILCH die Formel $KMg_2B_9O_{16},8H_2O$, LUEDECKE die Formel $KMg_2B_{11}O_{19},7H_2O$.

b) $2K_2O,2MgO,11B_2O_3,20H_2O$. — Entsteht aus Pinnoit, (vgl. S. 453) und KCl in der Kälte. VAN'T HOFF (*Ber. Berl. Akad.* **1902**, 1012). Schnelle Abscheidung erfolgt nur bei Ggw. von Chloriden. Zur Darst. wird amorpher Pinnoit, dargestellt durch teilweise Entwässerung von $MgB_2O_4,8H_2O$ bei 100°, mit der zehnfachen Menge einer k. gesättigten Lsg. von KCl und H_3BO_3 bei 40° zusammengebracht und mit dem Doppelborat geimpft. Nach eintägigem Rühren wird die Lsg. durch eine neue ersetzt in der sich die Umwandlung während zweitägigen, weiteren Rührens vollzieht. Die Umwandlung des Pinnoits ist vollständig, sobald sich das Prod. in w. W. löst. Wohlerkennbare Rhomben. VAN'T HOFF u. LICHTENSTEIN (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 936).

		VAN'T HOFF u. LICHTENSTEIN.
K_2O	13.48	13.5
MgO	5.74	5.9
B_2O_3	55.03	54.9
H_2O	25.75	25.7
$2K_2O,2MgO,11B_2O_3,20H_2O$	100.00	100.0

Aus der wss. Mischung von 1 Mol. Kaliumborat und 2 Mol. $MgCl_2$ kristallisiert nach einiger Zeit KCl; die dickflüssige Mutterlauge erstarrt kristallinisch. RAMMELSBERG.

R. *Kaliummagnesiumkarbonat.* a) *Normales.* $K_2Mg(CO_3)_2,4H_2O$. — 1. Kristallisiert nach Verlauf einiger Tage aus einer k. wss. Mischung von $MgCl_2$ oder $Mg(NO_3)_2$ und überschüssigem $K_2CO_3,2KHCO_3$. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* **14**, (1820) 370). — 2. Man digeriert Magnesia alba 12 bis 15 Stunden bei 60 bis 70° mit wss. $KHCO_3$. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 75; *J. B.* **1851**, 309). Durch Digestion von 9 g $MgCO_3.3H_2O$ mit 50 g $KHCO_3$ und 50 ccm H_2O während 21 Stunden bei 60 bis 70°. v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 275). — 3. Durch zweitägiges Digerieren der gemischten Lsgg. von 20 g $MgCl_2,6H_2O$ (nicht $MgSO_4$! Nd. sonst SO_3-haltig) und 40 g K_2CO_3 (Gesamtvolum 100 bis 200 ccm) bei gewöhnlicher Temp. wobei der anfangs amorphe Nd. kristallinisch wird. v. KNORRE. — Kleine, gerade, rhombische Prismen mit abgestumpften Seitenkanten. Wird durch k. W. schnell zersetzt. DEVILLE. Ist gegen W. empfindlicher als b). v. KNORRE. — Verhält sich beim Erhitzen wie b). DEVILLE.

	Berechnet von v. Knorre.	Deville.	v. Knorre.
K_2O	31.99	31.79	31.24
MgO	13.69	14.17	13.88
$2CO_2$	29.86	29.26	29.89
$4H_2O$	24.46	24.55	25.13
$K_2Mg(CO_3)_2,4H_2O$	100.00	99.77	100.14

b) *Saures.* $KHMg(CO_3)_2,4H_2O$. — Ueber die Bedeutung dieser Verb. zur Reinigung von Kaliumverbindungen vgl. Bd. II, 1, S. 157, 489. Daselbst auch verschiedenes über Darst. und Verhalten. — Wird dargestellt wie a, 1), jedoch unter Anwendung von $KHCO_3$. Berzelius. — 2. Man gibt zu 50 ccm einer Lsg. von 10 g $KHCO_3$ 7 g K_2CO_3 (B. von Sesquikarbonat) und fügt eine sehr konz. Lsg. von 6 g $MgCl_2,6H_2O$ hinzu. Der entstehende, zuerst amorphe Nd. geht alsbald in die Doppelverbindung über. v. Knorre (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 270). — 3. Nach: $3(MgCO_3,3H_2O) + 2KCl + CO_2 = MgCl_2 + 2(MgCO_3,KHCO_3,4H_2O)$. — Vgl. Darst. von K_2CO_3, Bd. II, 1, S. 157, 489. — Die Darst. geschieht durch Einw. von CO_2 auf mit KCl angeschlämmtes $MgCO_3,3H_2O$. Engel (*D. R.-P.* 15218 (1881); *Ber.* **14**, (1881) (Ref.) 2075). Hierbei ist die Reaktionswärme zweckmäßig durch künstliche Kühlung zu beseitigen, und außerdem das gebildete Doppelsalz mittels eines CO_2 enthaltenden Gasstromes in der Fl. suspendiert zu erhalten, da sonst nach $MgCl_2 + 2(MgCO_3,KHCO_3,4H_2O) = 2KCl + 3(MgCO_3,3H_2O) + CO_2$ Rückbildung erfolgt. Salzbergwerk Neu-Stassfurt (*D. R.-P.* 143408 (1900); *C.-B.* **1903**, II, 319). Eine möglichst weitgehende Ausnutzung des KCl erreicht man dadurch, daß man die bei der Rk. gegenwärtige Menge W. möglichst beschränkt. Salzbergwerk Neu-Stassfurt (*D. R.-P.* 143595 (1901); *C.-B.* **1903**, II, 320). — Ueber mechanische Reinigung des technischen Doppelsalzes: Salzbergwerk Neu-Stassfurt (*D. R.-P.* 125897 (1901); *C.-B.* **1901**, II, 1219). — Nach Berzelius große, nach Deville mikroskopische Kristalle. Triklin. Marignac (*Ann. Min.* [5] **12**, 59; *J. B.* **1857**, 150). — $D.^{18}$ 1.984. v. Knorre. Luftbeständig. Marignac. Erscheint anfangs geschmacklos, schmeckt aber nach einigen Augenblicken alkalisch. Die Kristalle werden bei 100° unter Verlust von W. undurchsichtig, sie werden bei stärkerem Erhitzen weich, entwickeln große Blasen von CO_2 und hinterlassen beim Glühen ein Gemisch von MgO und K_2CO_3. Berzelius. Erhitzt man ohne zu schmelzen, auf höchstens 200°, so entweicht W. und $^1/_2$ Mol. CO_2; aus dem hinterbleibenden Gemisch läßt sich K_2CO_3 ausziehen und $MgCO_3$ bleibt zurück. Engel. — H_2O entzieht der Verb. $KHCO_3$ neben $MgH_2(CO_3)_2$ und hinterläßt $4MgO,3CO_2,4H_2O$. Berzelius. Der beim Behandeln mit W. hinterbleibende Rückstand besteht aus $MgCO_3,3H_2O$, bei niedriger Temp. aus $MgCO_3,5H_2O$. Fritzsche (*Pogg.* **37**, (1836) 310). Verträgt schnelles Auswaschen, natürlich aber nicht längeres Digerieren mit W. Geht anfangs unzersetzt in Lsg. aus der sich alsbald $MgCO_3,3H_2O$ abscheidet. In mit CO_2 gesättigtem W. bleibt es unzersetzt. Solches W. enthält in 25 ccm 0.0992 g K_2O, 0.0783 g MgO und 0.2685 g CO_2. v. Knorre.

Gleichgewicht zwischen den Bestandteilen usw. — Das Gleichgewicht der beiden Bikarbonate und des Doppelsalzes unter verschiedenen CO_2-Drucken verschiebt sich zu Ungunsten des Doppelsalzes, wenn bei gleicher Temp. der CO_2-Druck steigt; bei gleichem Druck, aber wechselndem Mengenverhältnis der beiden Bikarbonate gilt die Beziehung $y = \sqrt{2^{a-x}}$, worin x bzw. y die Schwefelsäuremenge bedeutet, welche zur Neutralisation des in 10 ccm Lsg. enthaltenen $KHCO_3$ bzw. $MgH_2(CO_3)_2$ nötig ist. Engel (*Compt. rend.* **100**, 1224; *Bull. soc. chim.* [2] **44**, 358; *J. B.* **1885**, 470). Die Vereinigung der beiden Karbonate verlangsamt sich mit steigender Temp., wenn die in Lsg. vorhandene Kaliummenge die gleiche bleibt, wird aber beschleunigt, wenn der Kaliumgehalt für gleiche Temp. vermehrt wird. Die Vereinigung

der beiden Salze strebt einem Grenzwert zu, welcher mit der Temp. wächst und durch die Gleichung: $y = m + nx + px^2$ ermittelt werden kann, in welcher y die ccm titrierter H_2SO_4 bedeuten, welche zur Neutralisation der in Lsg. bleibenden Gesamtkarbonate erforderlich sind, x die Temp. und m, n und p die Konstanten 2.5236 bzw. 0.00517 bzw. 0.003106. ENGEL (*Compt. rend.* **101**, 749; *Bull. soc. chim.* [2] **44**, 357; *J. B.* **1885**, 471). — AUERBACH (*Z. Elektrochem.* **10**, 161; *C.-B.* **1904**, I, 1129) studierte die Stabilität des Doppelsalzes in Lsg. bei 15, 25 und 35° unter Bedingungen bei welchen nur das Doppelsalz und $MgCO_3,3H_2O$ als Bodenkörper auftraten. Die Löslichkeit des $MgCO_3$ steigt proportional dem Gehalt an $KHCO_3$, was auch noch in dem metastabilen, für das Doppelsalz übersättigten Gebiet zu beobachten ist. Bildet das Doppelsalz den Bodenkörper, so ist die Sättigungskurve der Lsgg. konvex gegen die Kaliumachse. Das Doppelsalz befindet sich über sein ganzes Existenzgebiet hin im Umwandlungsintervall. Die Löslichkeit des $MgCO_3,3H_2O$ nimmt mit steigender Temp. ab, während das Löslichkeitsprodukt des Doppelsalzes schnell wächst und seine Zerfallskonstante fast konstant bleibt. AUERBACH.

	Berechnet von v. KNORRE.	BERZELIUS.	DEVILLE.	MARIGNAC.	v. KNORRE.
K_2O	18.38	18.28	18.68	18.10	18.53
$2MgO$	15.73	15.99	15.50	16.00	15.61
$4CO_2$	34.29	34.49	34.22	34.25	34.33
$9H_2O$	31.60	31.24	31.60	33.55	31.52 (Diff.)
$KHMg(CO_3)_2,4H_2O$	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

c) Fällt man die Lsg. einer Magnesiumverbindung etwas unterhalb Siedetemperatur mit überschüssigem K_2CO_3, so erhält man außer $MgCO_3$ eine Doppelverbindung, welche aus W. in kleinen Körnern kristallisiert. BONSDORFF (*Ann. Chim. Phys.* **20**, (1822) 12; *Pogg.* **18**, (1830) 126). H. ROSE (*Pogg.* **84**, (1851) 461).

S. *Kaliummagnesiumoxalat.* $K_2C_2O_4,MgC_2O_4,6H_2O$. — Man kocht eine konz. Lsg. von $K_2C_2O_4$ mit überschüssigem, frisch gefälltem $MgC_2O_4,4H_2O$ und filtriert heiß. Beim Erkalten entstehen milchweiße, an der Luft stark verwitternde Warzen, fast unl. in k. W., durch h. W. unter Ausscheidung von MgC_2O_4 zersetzlich. KAYSER (*Pogg.* **60**, (1843) 143). — Digeriert man $Mg(OH)_2$ mit wss. KHC_2O_4, so löst sich zwar etwas $Mg(OH)_2$ auf, scheidet sich aber schnell in Form von MgC_2O_4 wieder ab, ohne daß eine Doppelverbindung entsteht. GRAHAM.

		KAYSER.
K_2O	24.34	25.59
MgO	10.66	10.89
$2C_2O_3$	37.15	
$6H_2O$	27.85	27.62
$K_2C_2O_4,MgC_2O_4,6H_2O$	100.00	

T. *Kaliummagnesiumtartrat.* $K_2H_4C_4O_6,MgH_4C_4O_6,8H_2O$. — Man kocht $KH_5C_4O_6$ mit überschüssiger Magnesia alba, filtriert und dampft ein. THÉNARD (*Ann. Chim.* **38**, (1801) 30). DULK (*Schw.* **64**, (1832) 180, 193). Man erhält zuerst kleine Kristalle, die sich beim Erhitzen stark aufblähen und an der Luft feucht werden. Dampft man die Mutterlauge weiter ein, so erhält man eine gummiartige Masse. DULK. THÉNARD erhielt nur eine amorphe Substanz, welche an der Luft feucht und beim Erwärmen klebrig wurde. Die Lsg. derselben gab mit KOH einen Niederschlag.

		DULK.
K_2O	17.41	17.44
MgO	7.37	6.97
$2H_4C_4O_5$	48.67	
$8H_2O$	26.55	25.36
$K_2H_4C_4O_6,MgH_4C_4O_6,8H_2O$	100.00	

Magnesium und Rubidium.

A. *Rubidiummagnesiumsulfat.* a) $Rb_2SO_4,2MgSO_4$. — Analog der entsprechenden Kaliumverbindung (vgl. S. 477). Gemessen (111) : (11̄1) = 70°29; (111) : (110) = 35°15′. Enthielt 47.42 % SO_3, ber. 47.32 %; nahm an der Luft 45.71 % H_2O auf, ber. für den Zerfall in $Rb_2SO_4,MgSO_4,6H_2O + MgSO_4,7H_2O$ 46.14 %. MALLET (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 223).

b) $Rb_2SO_4,MgSO_4$. α) *Wasserfrei.* — Analog der entsprechenden Kaliumverbindung (vgl. S. 477). Gemessen (111) : (1̄1̄1̄) = 109°31′; (111) : (11̄1) = 70°,34′. Nahm an der Luft in sieben Monaten 8.02 % H_2O auf. MALLET (*J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 1549).

β) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Durch Verdunsten der Lsg. der Komponenten Stark glänzende Kristalle. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 347). — $D_{4^0}^{20^0}$ 2.386. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1161; auch *J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 361). Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.7400 : 1 : 0.4975; β = 105°59′. Kombination von p{110}, c{001}, q{011}, r{2̄01}, v{111}, o{11̄1}, b{010}. (110) : (11̄0) = *70°51′; (110) : (001) = *77°2′; (011) : (001) = *25°35; (2̄01) : (001) = 64°2′; (110) : (111) = 42°53′; (111) : (011) = 27°2′; (1̄11) : (011) = 34°40′; (11̄1) : (11̄1̄) = 49°24. Vollkommen spaltbar nach r. TUTTON. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 511). — Gef. 8.23 % MgO und 32.51 % SO_3; ber. 8.09 % MgO, 32.36 SO_3. TUTTON.

B. *Rubidiummagnesiumthiosulfat.* $Rb_2S_2O_3,MgS_2O_3,6H_2O$. — Man vermischt konz. Lsgg. von 1.8 g MgS_2O_3 und 2.2 g $Rb_2S_2O_3$ und läßt im Eisschrank verdunsten. — Kleine, säulenförmige, wasserhelle Kristalle. Ll. in Wasser. MEYER u. EGGELING (*Ber.* **40**, (1907) 1358).

	Berechnet.	MEYER u. EGGELING. Gefunden.		
Rb	32.37		32.11	
Mg	4.61	4.48		4.50
S	24.27		24.08	

C. *Rubidiummagnesiumselenat.* $Rb_2SeO_4,MgSeO_4,6H_2O$. — Darst. analog der entsprechenden Zinkverbindung. (Vgl. Bd. IV, 1., S. 80). $D_{4^0}^{20^0}$ 2.684. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1164; *Z. Kryst.* **35**, (1902) 529). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.7424 : 1 : 0.5011; β = 105°14′. Gewöhnliche Kombination p{110}, c{001}, q{011}, r{2̄01}. (110) : (11̄0) = *71°17′; (110) : (001) = *77°40′; (011) : (001) = *25°47′; (2̄01) : (001) = 63°37′; (110) : (2̄01) = 52°35′. Vollkommen spaltbar nach r. TUTTON. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 541).

D. *Rubidiummagnesiumchlorid.* $RbCl,MgCl_2,6H_2O$. (*Rubidiumcarnallit*). — Kristallisiert aus den gemischten konz. Lsgg. seiner Bestandteile in großen, rhombischen Säulen. Im Gegensatz zu $KCl,MgCl_2,6H_2O$ sich weder mit k. noch mit h. W. zersetzend. FEIT u. KUBIERSCHKY (*Chem. Ztg.* **1892**, 335); auch ERDMANN (*Arch. Pharm.* **232**, (1894) 22). — Löslichkeit von RbCl in $MgCl_2$-Lsgg. von verschiedenem Gehalt bei 20°:

g $MgCl_2$ pro l:	50	100	150	200	250	300	350	400
g RbCl pro l:	625	550	450	310	168	68	19	6

Löslichkeit von RbCl + KCl in $MgCl_2$-Lsgg. von verschiedenem Gehalt bei 20°:

g $MgCl_2$ pro l:	50	100	150	200	250	300	330
g RbCl „ „	390	375	325	250	130	40	1.5
g KCl „ „	125	85	60	40	32	32	31

FEIT u. KUBIERSCHKY (*Chem. Ztg.* **1892**, 335).

Magnesium und Cäsium.

A. *Cäsiummagnesiumsulfat.* $Cs_2SO_4,MgSO_4,6H_2O$. — Aus der Lsg. der Komponenten. — Klare, durchsichtige, stark glänzende, häufig ziemlich

große Kristalle. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.7279 : 1 : 0.4946; β = 107°6′. Prismatisch nach der a-Axe verlängerte Kombination von q{011}, c{001}, b{010}, p{110}, r$\{20\bar{1}\}$, o$\{11\bar{1}\}$, (110) : $(1\bar{1}0)$ = *69°40′; (110) : (001) = *76°2′; (011) : (001) = *25°17′; $(\bar{2}01)$: (001) = 65°10′; $(\bar{1}11)$: (001) = 45°6′; (011) : (110) = 62°28′; (011) : $(\bar{1}10)$ = 88°32′; $(20\bar{1})$: (110) = 52°22′. Sehr vollkommen spaltbar nach r. TUTTON. GROTH (*Chem. Kryst.* II, 1908, 512). — Die Isomorphie mit K_2SO_4,$MgSO_4$,$6H_2O$ wurde bereits von BUNSEN (*Ann.* **119**, (1861) 114) beobachtet. — Gef. 6.93 % MgO, 27.42 % SO_3; ber. 6.78 % MgO, 27.12 % SO_3. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 349). $D^{20°}_{4°}$ 2.67. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1161; auch *J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 365).

B. *Cäsiummagnesiumthiosulfat.* $Cs_2S_2O_3$,MgS_2O_3,$6H_2O$. — Völlig analog der entsprechenden Rubidiumverbindung (vgl. S. 492). MEYER u. EGGELING (*Ber.* **40**, (1907) 1363).

	Berechnet.	MEYER u. EGGELING. Gefunden.		
Cs	42.72		42.45	
Mg	3.91	3.87		3.71
S	20.59		20.32	

C. *Cäsiummagnesiumselenat.* Cs_2SeO_4,$MgSeO_4$,$6H_2O$. — Wird analog der entsprechenden Zinkverbindung (vgl. Bd. IV, 1, 81) dargestellt. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.7314 : 1 : 0.4960; β = 106°17′. Kombination von p{110}, q{011}, p{001}, o′ $\{11\bar{1}\}$, r′ $\{\bar{2}01\}$, b{010}. (110) : $(1\bar{1}0)$ = *70°12′; (110) : (001) = *76°44′; (011) : (001) = 25°29′; $(\bar{2}01)$: (001) = 64°31′; $(\bar{1}11)$: (001) = 44°52′; (011) : (110) = 62°58′; (011) : $(\bar{1}10)$ = 87°42′; $(20\bar{1})$: (110) = 52°23′. Vollkommen spaltbar nach r. TUTTON. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 542). $D^{20°}_{4°}$ 2.939. TUTTON (*Z. Kryst.* **35**, (1902) 529; *J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1163).

D. *Cäsiummagnesiumchlorid.* CsCl,$MgCl_2$,$6H_2O$. — Aus Lsgg. der Komponenten in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen. — Farblose, rektanguläre Tafeln oder flache Prismen von häufig gestreiftem Aussehen. WELLS u. CAMPBELL (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 276). Doppelsalze anderer Zus. konnten nicht gewonnen werden.

			WELLS u. CAMPBELL.		
Cs	35.77	37.14		35.66	
Mg	6.53	6.80			6.83
Cl	28.65	29.84	30.13	29.70	29.55
H_2O	29.05		30.93		
CsCl,$MgCl_2$,$6H_2O$	100.00				

E. *Cäsiummagnesiumbromid.* CsBr,$MgBr_2$,$6H_2O$. — Aus Lsgg., deren Zus. nicht allzuweit von derjenigen des zu erhaltenden Doppelsalzes abweicht. Doppelsalze anderer Zus. ließen sich nicht darstellen. — Aussehen wie dasjenige des Doppelchlorides. WELLS u. CAMPBELL.

		WELLS u. CAMPBELL.		
Cs	26.32	27.23	27.67	
Mg	4.81	4.96	4.50	5.07
Br	47.51	48.93	48.65	
H_2O	21.37	18.32		22.33
CsBr,$MgBr_2$,$6H_2O$	100.01	99.44		

Magnesium und Natrium.

A. *Natrium-Magnesium.* — Nach PHIPSON analog dem Kalium-Magnesium, S. 476. Die beiden Metalle vereinigen sich bei Rotglut ohne Feuererscheinung. Die entstehende Legierung ist silberweiß, glänzend, weich und etwas brüchig, der Bruch ist feinkörnig. Sie zersetzt W. schnell, wobei sich das Na löst und sich Kugeln von fast natriumfreiem Mg abscheiden. PARKINSON (*J. Chem. Soc.* [2] 5, 120; *J. B.* 1867, 196). Eine Verb. von Mg und Na ist in der Legierung nicht enthalten. Aus den Abkühlungskurven der Mischungen beider Metalle geht hervor, daß eine solche nicht existiert. Der Schmp. des Mg (650°) kann durch Zusatz von Na auf 638° erniedrigt werden; bei dieser Temp. werden 2% Na gelöst. Umgekehrt lösen sich in Na bei 657° etwa 1.6% Mg. Aus Schmelzen von 0 bis 2% Na scheidet sich zuerst beim Abkühlen Mg aus; aus solchen mit höherem Gehalt an Na bilden sich zuerst zwei Fl., darauf beginnt bei 638° Ausscheidung von Mg aus der magnesiumreichen Flüssigkeit und wenn diese aufgezehrt ist unter schnellem Fallen der Temp. aus der magnesiumarmen Flüssigkeit. MATHEWSON (*Z. anorg. Chem.* 52, 193).

B. *Natriummagnesiumsulfat.* a) $Na_2SO_4,MgSO_4$. α) *Mit* 2.5 *Mol.* H_2O. (*Löweit*). — Die Bildungstemperatur aus dem Tetrahydrat (*Astrakanit*) liegt bei 71°; dieser Umwandlungspunkt ist am besten unter Benutzung einer feingepulverten Mischung der beiden Hydrate bemerkbar, während bei alleiniger Benutzung von Astrakanit erst bei höherer Temp. Umwandlung einsetzt. Aus einer Lsg. ber. Mengen der Komponenten kristallisierte oberhalb 71° anfangs auch Astrakanit, der sich aber mit der Zeit in Löweit verwandelte. Durch Ggw. von Fremdsalzen wird der Umwandlungspunkt naturgemäß herabgedrückt und liegt in einer Mischung, welche 25 g $MgSO_4,7H_2O$, 7 g NaCl, 3 g Leonit und 1 g Astrakanit enthält bei 43°. VAN'T HOFF u. O'FARELLY (*Ber. Berl. Akad.* 1902, 370). Vgl. auch β). — Zur *künstlichen Darstellung* löst man 10.5 T. NaCl, 42 T. $MgCl_2$ und 19 T. $MgSO_4$ in 1000 T. H_2O und fügt hierzu eine zweite Lsg., welche $MgSO_4$ und Na_2SO_4 in äquivalenten Mengen enthält. Engt man nunmehr bei 55 bis 60° langsam ein, so beginnt Astrakanit zu kristallisieren; alsdann impft man mit Löweit und hält das Kristallisationsgefäß geschlossen mehrere Tage lang bei der gleichen Temp. Hierbei erhält man reinen Löweit. Dieser enthält 15% H_2O. VAN'T HOFF u. JUST (*Ber. Berl. Akad.* 1903, 499).

Der natürliche Löweit bildet gelbweiße, honiggelbe oder rötliche, derbe Massen. In meßbaren Kristallen noch nicht bekannt; nach seinen optischen Eigenschaften tetragonal. D. 2.376; Härte 2.5 bis 3; vgl. *Dana's System* 6. Aufl. S. 946.

β) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. (*Astrakanit, Blödit, Simonyit*). — Kristallisiert aus den gemischten Lsgg. von Na_2SO_4 und $MgSO_4$, wenn man nicht unterhalb 36.5° abkühlen läßt. ARROT (*Phil. Mag.* 24, 502; *Berzel. J. B.* 25, 261). — Bei dem bei 22° liegenden fünffachen Punkte befinden sich im Gleichgewicht $Na_2SO_4,10H_2O$, $MgSO_4,7H_2O$, Astrakanit, eine Lsg., welche 4.6 $MgSO_4$ und 2.9 Na_2SO_4 in 100 H_2O enthält, und Wasserdampf. ROOZEBOOM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 6, 333; *J. B.* 1887, 45).

Der Umwandlungspunkt von $Na_2Mg(SO_4)_2,4H_2O$ in $Na_2SO_4,10H_2O$ und $MgSO_4,7H_2O$ liegt bei 22.5°, wie dilatometrisch, tensimetrisch und durch Analyse der Lsgg., welche bei Ggw. der drei möglichen Bodenkörper bei verschiedenen Tempp. entstanden, ermittelt wurde. VAN'T HOFF u. VAN DEVENTER (*Ber.* 19, (1886) 2144). Nur oberhalb dieser Temp. bildet sich Astrakanit. Die B. dieses Minerals nach: $2MgSO_4,7H_2O + 2NaCl = Na_2Mg(SO_4)_2,4H_2O + MgCl_2,6H_2O + 4H_2O$ findet, wie nach den gleichen Methoden ermittelt wurde, etwas oberhalb 30.6° statt, derart, daß Astrakanit erst oberhalb der angegebenen Temp. entsteht. VAN'T HOFF u. VAN DEVENTER. Der Umwandlungspunkt von Astrakanit in Löweit, $Na_2Mg(SO_4)_2,2.5H_2O$, liegt bei 71°; vgl. Löweit. VAN'T HOFF u. O'FARELLY. — Ein Gemisch gleicher Mol. $MgSO_4,7H_2O$ und $Na_2SO_4,10H_2O$ schmilzt bei 26°. VAN'T HOFF u. DEVENTER (*Wied. Ann. Beibl.* 11, 525; *J. B.* 1887, 258). — Durch Zugabe von NaCl erniedrigt sich der Umwandlungspunkt in folgender Weise: Ein Gemisch äquivalenter Mengen von $Na_2SO_4,10H_2O$, $MgSO_4,7H_2O$ und NaCl schmilzt bereits bei 15° unter Kontraktion und Ausscheidung von Na_2SO_4,H_2O; nach einiger Zeit nimmt

das Volum wieder zu und die Schmelze scheidet $Na_2Mg(SO_4)_2,4H_2O$ aus, wobei die ausgeschiedene Wassermenge von 9 auf 13 Mol. steigt. Wenn dieser Punkt einmal erreicht ist, so findet die Rückbildung des ursprünglichen Salzgemisches (Erstarren) erst bei einer Temp. unterhalb 5° statt. VAN'T HOFF u. DEVENTER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 6, 36; *J. B.* **1887**, 258). Die Umwandlungstemperatur des Astrakanits in Löweit bei gleichzeitiger Anwesenheit von NaCl und Impfung mit Vanthoffit und Löweit liegt bei 59°. VAN'T HOFF u. JUST (*Ber. Berl. Akad.* **1903**, 502). Vgl. auch über die Astrakanitbildung beim System KCl-$NaCl$-$MgCl_2$-K_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O. — Graphische Darst. des Gleichgewichts vgl. auch KOPPEL (*Z. physik. Chem.* 52, (1905) 418). — Mineralisch in zwei verschiedenen Formen: als *Blödit* oder *Astrakanit* verwitternd, als *Simonyit* nicht verwitternd, hygroskopisch. — Blödit bildet durchscheinende weißliche, orangefarbene oder rötliche Stücke oder unvollkommene Kristalle von D. 2.251, welche bei 100° vollständig wasserfrei werden. — Simonyit bildet derbe, steinsalzartige Massen oder glasglänzende, kurz prismatische Kristalle. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.3492 : 1 : 0.6717; β = 100°48½ KOECHLIN. Vorherrschend m{110}, n{210}, c{001}, d{011}, p{111}. (100):(110) = 52°59'; (001):(101) = 24°6'; (001):(011) = 33°23'; (111):(1$\bar{1}$1) = 57°42½'; (001):(111) = 36°55'; (001):(110) = 83°37'; (100):(111) = 60°4'. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 505). D. 2.223 bis 2.244; Härte 2.5 bis 3.5. — Verliert im Wasserbade 7.33% oder 3/8 seines Wassers, sodaß der Rückstand die Zus. des Löweits besitzt. TSCHERMAK (*Ber. Wien. Akad.* **60**, [1]; *J. B.* **1869**, 1241). Nach GROTH u. HINTZE (*Z. geol. Ges.* **23**, 670; *J. B.* **1871**, 1181) beträgt der Wasserverlust bei 100° 8.8%, also mehr als 3/8, bei 150° im ganzen 10.12%, ber. für 2 Mol. 10.72%. Nach VOM RATH entweichen bei 100 bis 130° 10.05% zwischen 130 und 300° weitere 10.09%, endlich beim Glühen der Rest von 1.16%. Noch andere Resultate erhielt REICHARDT (*Jahrb. Miner.* **1871**, 856; *J. B.* **1871**, 1181). Nach VAN'T HOFF u. O'FARELLY läßt sich die Tension des Kristallwassers (p_a) ausdrücken durch die Gleichung: $\log p_a = \log p_w - \frac{166.79 - 2.017\ t}{273 + t}$. — Die entwässerte Verb. schmilzt zu einer durchsichtigen M., die bei beginnendem Erstarren wieder erglüht. TSCHERMAK.

Die *Lösungswärme* des *Astrakanits* pro kg.-Mol. in etwa 64%iger Lsg. ergab sich zu 1456, diejenige des *Löweits* zu 7998 Kal. Die Verwandlung von Löweit in Tetrahydrat ist also mit einer Wärmeentwicklung von 6542 Kal. verbunden. VAN'T HOFF u. O'FARELLY. — Löslichkeit von Astrakanit, sowie von Gemischen desselben mit Na_2SO_4 oder mit $MgSO_4$ in W. nach ROOZEBOOM:

100 Mol. H_2O halten in Lsg. Mol. Salz:

Temp.	Astrakanit		Astrakanit mit Natriumsulfat		Astrakanit mit Magnesiumsulfat	
	Na_2SO_4	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$MgSO_4$
18.5°					3.41	4.27
22°	2.95	4.70	2.95	4.70	2.85	4.63
24.5°	3.45	3.68	3.45	3.62	2.75	4.71
30°	3.60	3.60	4.58	2.91	2.30	5.31
35°	3.69	3.69	4.30	2.76	1.75	5.89
47°	3.60	3.60				

Ueber die gemeinsame Löslichkeit von Na_2SO_4 und $MgSO_4$ finden sich noch folgende, ältere Angaben: Wenn beide Verbb. im Ueberschuß vorhanden sind, so enthält die gesättigte Lsg. bei 0° auf 100 T. H_2O 13.09 T. Na_2SO_4 und 15.31 T. $MgSO_4$. PFAFF (*Ann.* **99**, 224; *J. B.* **1856**, 275). — Eine wss. Lsg. von 1.32 bzw. 2.76 T. Na_2SO_4 vermag bei 0° 25.31 bzw. 25.43 T. $MgSO_4$ zu lösen. Sind beide Salze im Ueberschuß, so lösen 100 T. W. bei 0° 25.97 T. $MgSO_4$ und 5.21 T. Na_2SO_4. Enthalten die Lsgg. auf 100 T. H_2O 15.56 bzw. 8.72 T. $MgSO_4$, so vermögen sie bei 0° noch 5.21 bzw. 5.10 T. Na_2SO_4 aufzunehmen. 100 T. H_2O lösen bei Anwesenheit eines Ueberschusses beider Salze bei

Temp:	17.9°	24.1°	30°	33°	36°	40°
T. Na_2SO_4	16.7	25.7	29.73	27.82	26.29	24.01
und T. $MgSO_4$:	30.41	31.01	28.92	24.87	26.59	30.89

DIACON (*Mém. Acad. Montpellier* 6. Heft 1. (1864) 45; *J. B.* 1866. 61). — In einer konz. wss. Lsg. von $MgSO_4$ löst sich $Na_2SO_4.10H_2O$, ohne daß eine Abscheidung eintritt; ebenso $MgSO_4$ in wss. Na_2SO_4. Die hierdurch entstandenen Fll. vermögen dann noch weitere Mengen $MgSO_4$ bzw. Na_2SO_4 aufzunehmen. Ist das $Na_2SO_4.10H_2O$ teilweise verwittert, so löst es sich in konz. $MgSO_4$-Lsg. nicht in erheblicher Menge, sondern bewirkt Ausscheidung von magnesium- und natriumhaltigen Ndd. KARSTEN (*Philos. der Chemie. Berlin* 1843, 98).

Künstl. Astrakanit.	Berechnet.	VAN'T HOFF u. O'FARELLY. Gefunden.	
Mg	7.27	7.1	7.6
H_2O	21.53	21.8	21.6

γ) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Bittere, an der Luft zerfallende Säulen. LINK (*Crell. Ann.* 1796. 1. 30). Durchsichtige, ziemlich regelmäßige Rhomben, mit abgestumpften Ecken und Kanten, bitter, luftbeständig; verknistert beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Löslich in 3 T. k. Wasser. — Enthielt 39 % Na_2SO_4, 32 % $MgSO_4$, 28 % H_2O; ber. 38.44 % Na_2SO_4, 32.40 % $MgSO_4$, 29.16 % H_2O. MURRAY.

δ) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — Findet sich als unterste von drei Schichten, welche im Sommer den ausgetrockneten Boden zahlreicher Seen in der Provinz Toledo bedecken. — Große, regelmäßige, durchsichtige, prismatische Kristalle. MUNOS Y LUNA (*J. Pharm.* [3] 26, 125; *J. B.* 1854, 896).

b) $Na_6Mg(SO_4)_4$. — Natürlich als *Vanthoffit* im Bergwerk der Gewerkschaft Wilhelmshall. Daselbst jedoch meist in sehr unreiner Form, auf gleicher Lagerstätte mit Langbeinit, Glaserit, Hartsalz und vielleicht auch Leonit. Die Zus. wurde vom Entdecker KUBIERSCHKY (*Ber. Berl. Akad.* 1902, 404) auf indirekte, im Auszug nicht wiederzugebende Weise ermittelt. Die Richtigkeit von KUBIERSCHKY's Konjekturen wurde durch VAN'T HOFF's (*Ber. Berl. Akad.* 1902, 414) Synthese des Minerals erwiesen. Dasselbe entsteht, wenn man die Lsg. der Komponenten über die Bildungstemperatur des Löweits (71°) erhitzt und die allmählich entstehenden Umwandlungsprodukte des Löweits in der Hitze von der Mutterlauge befreit. Dies ist jedoch mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Besser erhält man das Mineral, wenn man es aus Lsgg. kristallisieren läßt, welche gleichzeitig Fremdsalze enthalten, da diese die Bildungstemperatur herabsetzen. So ergab sich theoretisch und wurde experimentell bestätigt, daß die Verb. entsteht aus Lsgg., welche außer an Astrakanit noch an NaCl, Na_2SO_4 und Glaserit gesättigt sind; diese enthalten auf 1000 T. H_2O 42 T. Na_2Cl_2, 8 T. K_2Cl_2, 16 T. $MgSO_4$ und 6 T. Na_2SO_4. Etwas weniger leicht, d. h. bei etwas höherer Temp. entsteht die Verb. aus Lsgg., welche an Astrakanit, Na_2SO_4 und NaCl gesättigt sind und auf 1000 T. H_2O 46 T. Na_2Cl_2, 16.5 T. $MgSO_4$ und 3 T. Na_2SO_4 enthalten. Letztere Darstellungsweise ist vorzuziehen, da die Lsg. kaliumfrei ist. Zur Darst. bringt man 154 g H_2O, 54 g NaCl, 10 g $Na_2SO_4.10H_2O$ und 41 g $MgSO_4.7H_2O$ zusammen und fügt ferner 242 g $Na_2SO_4.10H_2O$ und 62 g $MgSO_4.7H_2O$ hinzu, verdampft aus dieser Mischung im offenen Becherglase 167 g H_2O, verschließt dann das Becherglas, beläßt es jedoch im Wasserbade. Das sich anfangs ausscheidende Na_2SO_4 verschwindet im Laufe einiger Tage, es tritt eine zweite, gleichfalls vorübergehende Form auf, schließlich wird der ganze Nd. einheitlich. Er wird dann auf einem Heißwassertrichter abgesaugt, mit A. von 50 %, dann mit absol. A. gewaschen und getrocknet. VAN'T HOFF. — In einer gleichzeitig an NaCl und Glaserit gesättigten Lsg. liegt die tiefste Bildungstemperatur des Vanthoffits aus Astrakanit und Na_2SO_4 bei 46°. VAN'T HOFF u. JUST (*Ber. Berl. Akad.* 1903, 500).

Aussehen ähnlich dem Löweit, nur etwas stumpfer, weniger irisierend. D. 2.7; Härte des 10 % NaCl enthaltenden natürlichen Minerals etwas höher als 3. Gleiche Eigenschaften zeigt das künstliche Produkt. Letzteres enthielt 22.3 % $MgSO_4$; ber. 22.02 %. KUBIERSCHKY; VAN'T HOFF.

C. *Natriummagnesiumfluorid.* a) $NaFl,MgFl_2$. — Bildet sich beim Kochen von $Mg(OH)_2$ mit NaFl und H_2O nach: $3NaFl + Mg(OH)_2 = 2NaOH + NaFl,MgFl_2$. TISSIER (*Compt. rend.* **56**, 848; *J. B.* **1863**, 158); vgl. auch NETTO (*Z. angew. Chem.* **1890**, 45; *J. B.* 1890, 537). — Bei der Darst. von Magnesiumsilicid durch Zusammenschmelzen von Mg mit Na_2SiFl_6 und NaCl bilden sich in der Schlacke hohle Würfel dieser Doppelverbindung, welche, verunreinigt durch freies Si, beim Auskochen der Schlacke mit W. zurückbleiben. Sie lassen sich durch ein Gemisch von HFl und HNO_3 vom beigemengten freien Si trennen. Die gleichen Würfel erhält man durch Zusammenschmelzen von $MgCl_2$ mit überschüssigem NaFl und NaCl. GEUTHER (*Jenaische Z.* **2**, 208; *J. B.* **1865**, 173). — Wird beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 zersetzt. GEUTHER. $Ca(OH)_2$ zersetzt unter B. von NaOH und $MgFl_2$. TISSIER.

		GEUTHER.
Na	22.12	21.6
Mg	23.08	23.0 bis 23.7
3Fl	54.80	
$NaFl,MgFl_2$	100.00	

b) $2NaFl,MgFl_2$. — Man schmilzt $MgCl_2,6H_2O$ mit NaFl unter Zugabe von etwas NaCl oder schmilzt $MgSO_4$ mit NaFl und laugt mit W. aus. Hinterbleibt dabei als weißes, kristallinisches, u. Mk. würfelförmiges Pulver. Verhält sich gegen Säuren analog dem Kryolit, wird von wss. NaOH unter Hinterlassung von $Mg(OH)_2$ zersetzt. NETTO.

D. *Natriummagnesiumchlorid.* $NaCl,MgCl_2,H_2O$ (?). — POGGIALE (*Compt. rend.* **20**, 1180; *Ann.* **56**, (1845) 243) erwähnt diese Verb., ohne sie näher zu beschreiben. DE SCHULTEN (*Bull. soc. chim.* [3] 27, 169; *J. B.* **1897**, 785) konnte dieselbe ebensowenig wie das analoge Doppelbromid erhalten. — In einer konz. wss. Lsg. von $MgCl_2$ löst sich kein NaCl; trägt man in die wss. Lsg. des letzteren $MgCl_2$ ein, so fällt das NaCl vollständig aus. KARSTEN (*Salinenkunde, Berlin* **1847**, 2, 296). Auch eine k. gesättigte wss. Lsg. von $MgCl_2$ fällt eine solche von NaCl. FUCHS. Eine etwas verd. Lsg. von $MgCl_2$ löst weniger NaCl, als das zur Verd. benutzte W. für sich lösen würde. KARSTEN; BALARD (*J. prakt. Chem.* **35**, (1845) 331). Ist NaCl mit $MgCl_2$ verunreinigt, so fällt aus der bei Siedehitze gesättigten Lsg. beim Erkalten ein Teil des NaCl aus. FUCHS.

Aus wss. Lsgg., welche NaCl, KCl und überschüssiges $MgCl_2$ enthalten, fällt gasförmige HCl: a) wenn die Lsg. 8 bis 13% HCl enthält die Hälfte des KCl, frei von $MgCl_2$; — b) bei 15 bis 20% HCl 1/3 des noch gelösten KCl und viel NaCl; — c) bei mehr als 20% HCl den Rest des NaCl und KCl sowie auch $MgCl_2$. SCHRADER (*Ann.* **123**, 265; *J. B.* **1862**, 79). Nach REINSCH (*N. Jahrb. Pharm.* 18, 306; *Wagners Jahresber.* **1862**, 223) ist der Nd. von Anfang an Mg-haltig; nach REINSCH, sowie nach MARGUERITTE, vgl. bei NaCl, Bd. II, 1, S. 363, wird das NaCl von dem KCl gefällt.

E. *Natriummagnesiumorthophosphat.* a) *Wasserfrei.* $3Na_2O.3MgO.2P_2O_5$. — Man löst MgO in geschmolzenem Na_3PO_4, läßt langsam abkühlen und zieht mit W. aus. — Sternförmige Kristalle, doppelbrechend. D.[20] 2.5. OUVRARD (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1729; *Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 311). — Verfährt man wie ROSE zur Darst. von Kaliummagnesiumorthophosphat beschreibt (vgl. S. 487), so erhält man eine Substanz, welche 34.82% MgO, 11.75% Na_2O, 45.00% P_2O_5, 8.13% H_2O, also neben $3Na_2O,3MgO,2P_2O_5$ wohl noch wasserhaltiges Magnesiumphosphat enthält. H. ROSE (*Pogg.* **77**, 296; *J. B.* **1849**, 232). — 1 T. MgO und 2 T. Phosphorsalz bilden beim Glühen eine weiße, wenig verglaste Masse. MORVEAU. Vor dem Lötrohr löst sich MgO in schmelzendem Phosphorsalz leicht zu einem klaren Glase, welches, wenn es mit MgO nicht gesättigt ist, durch stoßweises Blasen, wenn es damit gesättigt ist, schon von selbst beim Erkalten milchweiß wird. BERZELIUS.

	Berechnet.	OUVRARD. Gefunden.	
MgO	20.34	20.22	20.06
P_2O_5	48.14	47.87	48.01

b) *Wasserhaltig.* $NaMgPO_4,9H_2O$. — Darst. analog der Kaliummagnesiumverbindung (vgl. S. 487). — Mikroskopische Prismen. SCHRÖCKER u. VIOLET (*Ann.* **140**, 232; *J. B.* **1866**, 179). — Ueber die Gleichgewichte

zwischen H_3PO_4, $MgCl_2$ und NaOH: Berthelot (*Compt. rend.* **133**, (1901) 5; *Ann. Chim. Phys.* [7] **25**, (1902) 187; *C.-B.* **1901**, II, 388). Ueber das Gleichgewicht zwischen H_3PO_4, MgO und Alkalihydroxyd: Quartaroli (*Gazz. chim. ital.* **35**, II, 290; *C.-B.* **1905**, II, 1221). — Triklin pinakoidal. a : b : c = 1.2588 : 1 : 1.4380. $\alpha = 89^0 42'$; $\beta = 93^0 13'$; $\gamma = 89^0 31'$. Tafeln nach t{201} mit den Randflächen s{20$\bar{1}$}, r{10$\bar{1}$}, v{10$\bar{2}$}, p{110}, q{1$\bar{1}$0}, o{24$\bar{1}$}, c{001}. (201) : (1$\bar{1}$0) = *55°24'; (201) : (1$\bar{1}$0) = *54°0'; (201) : (20$\bar{1}$) = *47°14'; (1$\bar{1}$0) : (201) = *54°30'; (110) : ($\bar{1}$10) = *77°49'; (201) : (10$\bar{1}$) = 65°34'; (201) : (10$\bar{2}$) = 85°46'; (101) = (1$\bar{1}$0) = 62°5'; (201) : (24$\bar{1}$) = 77°40'. Haushofer (*Z. Kryst.* 7, (1883) 265). Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 842).

		Schröcker u. Violet.
Na_2O	10.20	10.78
2MgO	13.16	13.45
P_2O_5	23.35	23.75
$16H_2O$ (bei 110°)	5.92	5.70
$2H_2O$ (beim Glühen)	47.37	46.44
$NaMgPO_4,9H_2O$	100.00	100.02

F. *Natriummagnesiumpyrophosphat.* a) $Na_2MgP_2O_7$. — Man löst bei sehr hoher Temp. MgO, $MgCl_2$ oder $Mg_3(PO_4)_2$ in $Na_4P_2O_7$ oder in Na_3PO_4, läßt sehr langsam erkalten und zieht mit W. aus. — Dendritische, sternförmige, durchsichtige, wahrscheinlich reguläre Kristalle. D.[20] 2.2. Ouvrard. — Der beim Vermischen von $MgSO_4$ mit $Na_4P_2O_7$ entstehende Nd. löst sich im Ueberschuß des $Na_4P_2O_7$ zu einer Fl., welche sich bald trübt und schließlich erstarrt. Persoz (*Ann.* 65, 169; *J. B.* **1847** u. **1848**, 352). Schwarzenberg (*Ann.* **65**, (1848) 146). Der auf Zusatz größerer Mengen von Magnesiumsalz entstehende Nd. ist amorph, gallertartig, und enthält auf 1 Mol. Na_2O 3.1 Mol. MgO, jedoch einen Teil des P_2O_5 in Form von Orthophosphorsäure. Aus dem Filtrat, welches allmählich gallertartig erstarrt, wird durch NH_3 kein MgO ausgeschieden. — Der Nd. ist etwas löslich in W., ll. in HCl, HNO_3 und $Na_4P_2O_7$. Beer (*Pogg.* **75**, (1848) 168).

	Berechnet.	Ouvrard. Gefunden.	
MgO	13.06	12.85	12.70
P_2O_5	46.36	45.96	46.10

b) $^8/_9Na_2O,^{10}/_9MgO,P_2O_5$. — Man löst MgO bis zur Sättigung in geschmolzenem $(NH_4)NaHPO_4$, erhitzt auf Rotglut, läßt langsam abkühlen und zieht die entstandene Schmelze mit W. oder verd. HCl aus. Durchsichtige, mikroskopische Prismen, ll. in Säuren. Zu einem durchsichtigen Glase schmelzbar. Wallroth (*Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 318). Wahrscheinlich monoklin. D.[20] 2.7. Ouvrard.

	Berechnet.	Wallroth. Gefunden.		
MgO	18.40	18.46	18.88	18.90
P_2O_5	58.78	58.61	58.12	

G. *Trinatriummagnesiumtriphosphat.* $Na_3MgP_3O_{10},13H_2O$. — Man fügt zu der Lsg. eines Triphosphates so lange eine Lsg. von $MgCl_2$, bis ein geringer, bleibender Nd. entsteht, löst letzteren durch Zusatz von etwas Triphosphat und überläßt die Lsg. sich selbst, worauf sehr bald ein für das unbewaffnete Auge amorph flockiger, u. Mk. aus äußerst feinen Nadeln bestehender Nd. ausfällt. — In frischem Zustande glänzend weiß, verliert an der Luft, z. T. auch im geschlossenen Gefäß W., bläht sich beim Erhitzen boraxartig auf und schmilzt bei Rotglut zu einem klaren, in Säuren ll. Glase. Stange (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 453).

		Stange.
Na_2O	16.04	
MgO	6.96	7.32
P_2O_5	36.70	36.72 (Mittel)
H_2O	40.30	39.80
$Na_3MgP_3O_{10},13H_2O$	100.00	

H. *Natriummagnesiummetaphosphat.* a) *Natriummagnesiumdimetaphosphat.* $Na_2Mg(P_2O_6)_2,4H_2O$. — Scheidet sich aus konz. Lsgg. von $Na_2P_2O_6$ und

$MgCl_2$ sofort in Form eines kristallinischen Pulvers aus. Löslich in 25 T. H_2O. Verliert das Kristallwasser erst bei schwachem Glühen vollständig, sintert bei stärkerer Hitze und geht ohne zu schmelzen in ein anderes Polymetaphosphat über; nach dem Glühen ist es nämlich nur noch in konz. H_2SO_4 löslich, während es vorher auch von HCl und HNO_3 leicht gelöst wurde. GLATZEL (*Dissert. Würzburg* 1880).

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.	
Na	10.04	10.12	
Mg	5.24	5.21	5.17
P	27.08	26.88	
H_2O	15.72	15.90	

b) *Natriummagnesiumtrimetaphosphat.* $Na_4Mg(P_3O_9)_2,5H_2O$. — Bereits von FLEITMANN u. HENNEBERG erwähnt. — Man verdunstet die gemischten Lsgg. von 1 T. $MgCl_2,6H_2O$ und etwa 4 T. $Na_3P_3O_9$ bei 20 bis 30°, wobei sich die Verb. als Kristallrinde am Boden absetzt; durch Abspülen mit wenig W. zu reinigen. — Verliert über konz. H_2SO_4 $^1/_2$ Mol. H_2O (gef. 1.43%; ber. 1.32%), den Rest erst bei höherer Temp. unter Aufschäumen. Bei Rotglut schmilzt die entwässerte Verb. teilweise zu einer milchweißen, undurchsichtigen M., die an der Luft zerfließt und an Wasser $Na_6P_6O_{18}$ abgibt, wobei ein Metaphosphat des Mg zurückbleibt, welches in sd. HCl fast unl. ist. — Neutral. Löst sich langsam in W.; die Lsg. wird durch Na_2CO_3 nicht, durch Na_2HPO_4 erst nach Zusatz von NH_3 gefällt. LINDBOM (*Lund's Univers. Årsskr.* 1874, Nr. 10).

			LINDBOM (Mittel).
$2Na_2O$	124	18.23	18.03
MgO	40	5.88	6.27
$3P_2O_5$	427	62.65	62.59
$5H_2O$	90	13.24	13.40
$Na_4Mg(P_3O_9)_2,5H_2O$	680	100.00	100.29

c) *Natriummagnesiumoctometaphosphat.* $Na_2Mg_3P_8O_{24}$. — Als Octometaphosphat aufgefaßt von TAMMANN; bereits beobachtet von GREGORY (*Ann.* 54, (1845) 97). — 1. Bei der Darst. der H_3PO_4 aus Knochen nach der Methode von LIEBIG und Erhitzen der S. auf 315° erhält man zunächst eine Ausscheidung von $Mg(PO_3)_2$, vgl. S. 443; bei wiederholtem Verd. und Erhitzen folgt dann eine solche von c), welches durch Behandeln mit k. W. von der überschüssigen H_3PO_4 getrennt werden kann. GREGORY. MADDRELL (*Ann.* 61, 53; *J. B.* 1847 u. 1848, 355). — 2. Man schmilzt ein Mol. einer Magnesiumverbindung mit einem Mol. $(NH_4)NaHPO_4,4H_2O$ und rührt die Schmelze heftig während des Erkaltens. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 469). — Kleine Rhombendodekaeder. TAMMANN. Weißes Pulver von schwachem Seidenglanz, nach dem Trocknen bei 100° wasserfrei. Unl. in W., wss. H_3PO_4, wl. (unl. TAMMANN) in HCl und Königswasser, löslich in konz. H_2SO_4. Wird durch Ammoniumkarbonat nicht zersetzt. GREGORY, MADDRELL. Alkalisulfide wirken fast gar nicht ein. TAMMANN.

	Berechnet von TAMMANN.	GREGORY.	MADDRELL.	TAMMANN.	
Na_2O	8.28		8.10		
3MgO	16.00	16.55	16.20	16.93	14.84
$4P_2O_5$	75.72		75.47	74.86	76.98
$Na_2Mg_3P_8O_{24}$	100.00		99.77		

J. *Ammoniumnatriummagnesiumpyrophosphat.* $(NH_4)_{0 \cdot 75}Na_{0 \cdot 25}Mg_{1 \cdot 5}P_2O_7$. — Man fällt eine Lsg. von $Na_4P_2O_7$ mit Magnesiamischung, löst den entstandenen Nd. durch Zusatz eines großen Ueberschusses von NH_4Cl und säuert dann mit Essigsäure an. Nach längerem Kochen scheidet sich die Verb. allmählich aus. Sie ist unl. in W. und wird davon nicht zersetzt,

verliert dagegen bei andauerndem Auswaschen mit verd. Essigsäure Mg. Verliert bei 110° noch kein NH_3. BERTHELOT u. ANDRÉ (*Ann. Chim. Phys.* [7] **11**, (1897) 186, 190).

		BERTHELOT u. ANDRÉ.	
NH_4	5.9	6.1	7.2
Na	2.5	2.5	2.8
Mg	15.7	17.3	16.3
P	27.1	26.4	26.3
O	48.8	47.7	47.4
$(NH_4)_{0.75}Na_{0.25}Mg_{1.5}P_2O_7$	100.0	100.0	100.0

K. *Natriummagnesiumborat.* $Na_2O,2MgO,5B_2O_3,30H_2O$. — Man läßt eine k. wss. Mischung von $MgSO_4$ und $Na_2B_4O_7$ mehrere Monate lang stehen. Hierbei scheidet sich zuerst $MgO,B_2O_3,8H_2O$ (vgl. S. 454) in Nadeln ab, darauf erhält man Kristalle der Doppelverbindung. WÖHLER (*Pogg.* **28**, (1833) 526). In der sirupösen Mutterlauge bilden sich Kristalle von $Na_2SO_4,10H_2O$; verwendet man auf 1 T. $MgSO_4,6H_2O$ mindestens 1 T. Borax, so kristallisiert zuerst letzterer allein. RAMMELSBERG (*Pogg.* **49**, (1840) 451). — Große, stark glänzende, wasserhelle Kristalle des monoklinen Systems. a : b : c = 1.1761 : 1.1206; β = 112°26′. Rhomboederähnliche Kombination von m{110} und c{001}, mit g{010}, ω{11$\bar{1}$}. (110) : 1$\bar{1}$0) = *94°46′; (110) : (001) = *75°0′; (011) : (0$\bar{1}$1) = *92°0′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 87°16′; ($\bar{1}$11) : (001) = 64°55′. RAMMELSBERG. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 739). — Die Kristalle verwittern schwach an der Luft. Beim Erhitzen verlieren sie W. und blähen sich dabei auf, jedoch nicht so stark als Borax. Nach dem Glühen löst sich die M. bis auf einen Rückstand, welcher anscheinend aus $3MgO,B_2O_3$ besteht, langsam in W. — Wirft man einen Kristall in sd. W., so wird er undurchsichtig und verwandelt sich, bevor er zu Pulver zerfallen ist, im Innern in eine klebrige, fadenziehende Masse. — Löst sich in k. W. etwa so reichlich als $Na_2B_4O_7$; die Lsg. wird durch NH_3 nicht gefällt; beim Erwärmen scheidet sich $3MgO.B_2O_3$ ab, welches sich beim Erkalten wieder vollständig löst. WÖHLER. GMELIN's Beobachtungen vgl. *Schw.* **15**, (1815) 261 u. d. Handb. 5. Aufl. Bd. 2, S. 229.

Glüht man 1 T. MgO mit 2 T. $Na_2B_4O_7$, so entsteht ein hartes, durchscheinendes, milchiges Glas. MORVEAU. — Vor dem Lötrohr verhält sich MgO gegen $Na_2B_4O_7$ wie CaO, doch ist die Verb. weniger zur Kristallisation geneigt. BERZELIUS. Vgl. hierüber auch S. 384.

	Berechnet von RAMMELSBERG.		RAMMELSBERG.		WÖHLER.
2Na	46	4.46		4.56	
2Mg	48	4.66	5.19	5.06	
10B	110	10.66			
18O	288	27.90			
$30H_2O$	540	52.32	51.33	51.07	52.5
$Na_2O,2MgO,5B_2O_3,30H_2O$	1032	100.00			

L. *Natriummagnesiumkarbonat.* — Glüht man 1 Mol. MgO mit 2 Mol. Na_2CO_3, so entsteht eine weiße, undurchsichtige, bröcklige Masse. MORVEAU. Auch vor dem Lötrohr erfolgt keine Auflösung. — Fällt man eine Magnesiumverbindung in der Hitze durch überschüssiges Na_2CO_3 und verdampft das Filtrat zur Trockne, so erhält man eine grobkörnige M., welche auf 100 T. $MgCO_3$ 26 T. Na_2CO_3 enthält, sich in W. teilweise löst, ohne daß dem Rückstand dadurch Na_2CO_3 entzogen wird. MOSANDER (*Pogg.* **5**, (1825) 505). — Versetzt man eine wss. Lsg. von $MgCl_2$ oder $Mg(NO_3)_2$ mit überschüssigem $NaHCO_3$, so erhält man Kristalle, welche dem $KHMg(CO_3)_2,4H_2O$ ähnlich sind, jedoch weniger leicht durch W. zersetzt werden. BERZELIUS. Diese Angabe ist jedenfalls unrichtig: DEVILLE erhielt auf diese Weise nur $MgCO_3,3H_2O$, NÖRGAARD erhielt bei zahlreichen, vielfach variierten Versuchen je nach den Umständen $MgCO_3$ mit 3 oder 5 Mol. H_2O; ebensowenig vermochte v. KNORRE die Verb. von BERZELIUS zu erhalten.

$Na_2CO_3,MgCO_3$. a) *Wasserfrei.* — 1. Man digeriert Magnesia alba bei 60 bis 70° mit wss. $NaHCO_3$. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 75; *J. B.* 1851, 309; auch *Ann.* **80**, 247). v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 278) digeriert gefälltes $MgCO_3,3H_2O$ mit überschüssiger Lsg. von Natriumsesquikarbonat 24 Stunden lang bei 63 bis 65°, filtriert noch warm und wäscht mit W. gut aus. — 2. Man versetzt eine Lsg. von 100 g wasserfreiem Na_2CO_3 in 400 g H_2O mit einer

solchen von 20 g $Mg(NO_3)_2$ in 50 g H_2O und erhitzt auf dem Wasserbade vier bis fünf Stunden. De Schulten (*Bull. soc. franç. minér.* 19, (1896); *C.-B.* **1897**, I, 1218; auch *Compt. rend.* **122**, (1896) 1427). — Anscheinend reguläre Oktaeder mit stark spiegelnden Flächen; zeigt jedoch Doppelbrechung und ist wahrscheinlich tetragonal. v. Knorre. Rhomboedrische, einachsige Kristalle, D. 2.729. De Schulten. — Wird durch k. W. nur wenig angegriffen, v. Knorre, allmählich zersetzt. de Schulten. Auch bei 100° ist die Zers. langsam. — Dekrepitiert beim Glühen heftig. v. Knorre. Verliert beim Glühen CO_2 und Spuren von H_2O, ohne dabei zu schmelzen. Deville.

	Berechnet von v. Knorre.	Deville.	v. Knorre.
Na_2O	32.61	32.26	32.02
MgO	21.19	21.52	21.07
$2CO_2$	46.20	44.89	45.90
Wasser		0.66	1.04
$Na_2CO_3,MgCO_3$	100.00	99.06	100.03

b) *Mit* 15 *Mol.* H_2O. — Kristallisiert bei niedriger Temp. aus einer Lsg. von $MgSO_4$, welche mit Na_2CO_3 bis fast zur bleibenden Trübung vermischt ist; vgl. $MgCO_3$, S. 462. Die gleiche Verb. kristallisiert bei 10° oder niedrigerer Temp. aus einer Lsg. von $MgSO_4$, welche mit einer 10%igen Lsg. von 2½ bis 3 Mol. Na_2CO_3 versetzt ist. — Rhombische Prismen. — Die Kristalle werden durch W. zersetzt und lassen sich nur durch Waschen mit der klaren Mutterlauge und Abpressen in durchsichtiger Form und mit nicht abgerundeten Ecken erhalten. Beim Kochen mit W. scheiden sie Magnesia alba ab, welche nach dem Waschen natriumfrei ist. Nörgaard (*Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr.* [5] 2, (1850) 54).

		Nörgaard.
Na_2O	13.48	13.72
MgO	8.70	9.15
$2CO_2$	19.13	19.48
$15H_2O$	58.70	57.65
$Na_2CO_3,MgCO_3,15H_2O$	100.01	100.00

M. *Natriummagnesiumtartrat.* $Na_2H_4C_4O_6,MgH_4C_4O_6,10H_2O$. — Die klare, wss. Mischung von $KNaH_4C_4O_6$ und $MgCl_2$ gibt beim Eindampfen verwitternde, rhombische Säulen, die durch Waschen vom verunreinigenden KCl befreit werden können. Dulk (*Schw.* **64**, (1832) 180, 193).

		Dulk.
Na_2O	11.42	12.32
MgO	7.32	6.72
$2H_4C_4O_5$	48.32	
$10H_2O$	32.94	32.47
$Na_2H_4C_4O_6,MgH_4C_4O_6,10H_2O$	100.00	

N. $NaCl,Na_2CO_3,MgCO_3$. — Kristalle dieser Zus., verunreinigt mit etwas Calcium- und Ferrokarbonat, hatten sich auf der Innenseite eines eisernen Kessels abgesetzt, in welchem Dämpfe von Ammoniumkarbonat, verunreinigt mit geringen Mengen von H_2S, durch eine Lauge geleitet wurden, welche NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $CaSO_4$ enthielt. Leighton (*Chem. N.* 57, 3; *C.-B.* **1888**, 218). — Setzt sich bei der Verarbeitung stark $MgCl_2$-haltiger Salzsole auf Soda nach dem Solvayverfahren im Innern der Kühlapparate ab, durch welche die mit NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ gesättigte Sole fließt. Die so erhaltenen dicken Krusten enthielten auch etwas NH_4 und Ca. Winkler (*Z. angew. Chem.* **1893**, 445; *J. B.* **1893**, 284). — Man setzt eine Lsg. von 15 g $MgCl_2$ in 50 ccm H_2O zu einer solchen von 20 g wasserfreiem Na_2CO_3 und 150 g NaCl in 500 ccm H_2O und erhitzt auf dem Wasserbade. Es entsteht ein flockiger Nd., der sich allmählich in glänzende Kristalle verwandelt, die durch Schlämmen mit der Mutterlauge von bei-

gemengtem $Mg(OH)_2$ getrennt und bei 100° getrocknet werden. — Reguläre Oktaeder. D.[15] 2.377. Wird durch k. W. zers.; zerfällt bei längerem Kochen in NaCl, $MgCO_3$ und Na_2CO_3. De Schulten (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896); *C.-B.* **1897**, I, 1218; auch *Compt. rend.* **122**, (1896) 1427). Winkler. In gleicher Weise verläuft die Zers. beim Erhitzen im einseitig geschlossenen Glasrohr. Winkler. — Wird von Winkler aufgefaßt als $Na_3(MgCl)(CO_3)_2$.

O. *Kaliumnatriummagnesiumsulfat.* — $3K_2SO_4,6Na_2SO_4,4MgSO_4,8H_2O$ oder — nach Subtraktion von $Na_6Mg(SO_4)_4$ — $K_2SO_4,Na_2SO_4,MgSO_4,{}^8/_3H_2O$. — Die Existenz einer derartigen Verb. wird durch indirekte Analyse, wie solche zur Auffindung der Verb. $Na_6Mg(SO_4)_4$ führte, wahrscheinlich. Die synthetische Darst. gelang nicht. Mineralisch vielleicht in dem Bergwerk der Gewerkschaft Wilhelmshall. Kubierschky (*Ber. Berl. Akad.* **1902**, 404). — Ein anderes Mineral dieser Zus. wird als *Natronkalisimonyit* beschrieben. Nach Van't Hoff u. Barschall (*Ber. Berl. Akad.* **1903**, 366) liegt in demselben jedoch nur eine isomorphe Mischung von Astrakanit und Leonit vor. Versuche zeigten, daß Astrakanit nur wenig Leonit aufzunehmen vermag, dagegen vermögen drei Mol. Leonit sich etwa mit 1 Mol. Astrakanit isomorph zu mischen. Van't Hoff u. Barschall.

P. *System* KCl-$NaCl$-$MgCl_2$-K_2SO_4-Na_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O. — Wenn in diesem System Sättigung an NaCl vorhanden ist, so kristallisieren aus der Lsg. beim Eindunsten bei 25° die folgenden Salze:

Name:	*Steinsalz*	*Sylvin*	*Carnallit*	*Bischoffit*		*Reichardtit*
Formel:	NaCl	KCl	$KMgCl_3,6H_2O$	$MgCl_2,6H_2O$	$MgSO_4,6H_2O$	$MgSO_4,7H_2O$
Name:	*Schönit*	*Glaserit*			*Thenardit*	*Astrakanit*
Formel:	$K_2Mg(SO_4)_2,6H_2O$	$K_3Na(SO_4)_2$	$MgSO_4,5H_2O$	$MgSO_4,4H_2O$	Na_2SO_4	$Na_2Mg(SO_4)_2,4H_2O$

Dagegen wurden nicht beobachtet: $K_2SO_4,2MgSO_4$ (*Langbeinit*), $Na_2SO_4,10H_2O$ (*Glaubersalz*) und $Na_2SO_4,MgSO_4,2H_2O$ (*Löweit*); der hier gleichfalls in Betracht kommende *Sulfohalit*, $2NaCl,3Na_2SO_4$, existiert wahrscheinlich überhaupt nicht. Das Auftreten von K_2SO_4, von $MgSO_4,H_2O$ (*Kieserit*), $KCl,MgSO_4,3H_2O$ (*Kainit*) und $K_2SO_4,MgSO_4,4H_2O$ (*Leonit*) wurde anfangs übersehen, da es nur unter gewissen Umständen zu beobachten ist; vgl. hierüber unten. — Der *Kristallisationsgang bei* 25°, wenn die Lsg. außer an NaCl noch an einem zweiten (und dritten) Salze gesättigt ist, kann aus folgendem Schema ersehen werden:

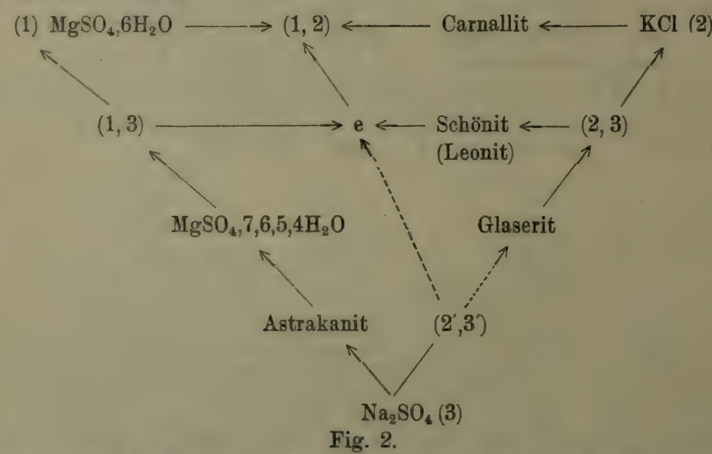


Fig. 2.

(1) bedeutet z. B. Sättigung an $MgSO_4,6H_2O$; (2, 3) bedeutet Sättigung an KCl und Na_2SO_4; e ist der „Kristallisationsendpunkt.“ Die punktierte „Kristallisationsbahn“ existiert oberhalb 27° nicht mehr. Das Auftreten von Kainit und Kieserit (vgl. unten) ist hier noch nicht berücksichtigt. Van't Hoff u. Saunders (*Ber. Berl. Akad.* **1898**, 387). Daß das Auftreten von Leonit nicht beobachtet wurde, ist nur eine Folge von Uebersättigungserscheinungen. Van't Hoff u. Williams (*Ber. Berl. Akad.* **1898**, 808).

Die quantitativen Verhältnisse für Lsgg., welche bei Sättigung an NaCl nur noch ein einziges zweites Salz (I), oder ein zweites und drittes (II), oder schließlich noch drei andere (III) enthalten und daran gesättigt sind (Temp. 25°) ergeben sich aus folgender Tabelle:

	auf 1000 Mol. H_2O Mol.:					Tension in
I. *Sättigung an zwei Salzen:*	Na_2Cl_2	$MgCl_2$	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$MgSO_4$	mm Hg.
$MgCl_2,6H_2O$	2.5	103 (24.9°)				7.63
KCl	44.5		19.5			16.844
Na_2SO_4	51			12.5		17.5
II. *Sättigung an drei Salzen:*						
$MgCl_2,6H_2O$ und Carnallit	1	103.5	0.5			7.52
Carnallit und KCl	2	70.5	5.5			12.66
KCl und Glaserit	44		20	4.5		16.841
Glaserit und Na_2SO_4	44.5		10.5	14.5		17
Na_2SO_4 und Astrakanit	46			3	16.5	17.1
Astrakanit und $MgSO_4,7H_2O$	26	7			34	15.1
$MgSO_4,7H_2O$ und $MgSO_4,6H_2O$	10.5	53			15	12
$MgSO_4,6H_2O$ und $MgSO_4,5H_2O$	2	83.5			9	10.6
$MgSO_4,5H_2O$ und $MgSO_4,4H_2O$	1	86			8	9.3
$MgSO_4,4H_2O$ und $MgCl_2,6H_2O$	1	102			5	7.55

Graphische Darst. im Original. Van't Hoff u. Meyerhoffer (*Ber. Berl. Akad.* **1898**, 590).

	auf 1000 Mol. H_2O Mol.:				
III. *Sättigung an vier Salzen:*	Na_2Cl_2	$MgCl_2$	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$MgSO_4$
Glaserit, Schönit und KCl	23	21.5	14	14	15.9
Leonit, Schönit und KCl	14	37	11	14.5	14.9
Leonit, $MgSO_4,6H_2O$ und KCl	17	30.5	13	13.5	13.2
$MgSO_4$,6 u. $5H_2O$ und KCl	8	63	6.5	5	
$MgSO_4$,5 u. $4H_2O$, Carnallit u. KCl	2.5	68	6	5	12.4
$MgSO_4$,5 u. $4H_2O$, Carnallit u. $MgCl_2,6H_2O$	0	100	0.5	5	7.4
Na_2SO_4, Astrakanit und Glaserit	40	2	8	8	14
Astrakanit, Glaserit und Schönit	27.5	16.5	10.5		18.5
Astrakanit, Schönit und Leonit	22	23	10.5		19
$MgSO_4,7H_2O$, Astrakanit und Leonit	10.5	42	7.5		19

Graphische Darst. im Original. Van't Hoff u. Meyerhoffer (*Ber. Berl. Akad.* **1898**, 814). Van't Hoff u. Wilson (*Ber. Berl. Akad.* **1900**, 1147), sowie Van't Hoff u. Barschall (*Ber. Berl. Akad.* **1903**, 369). Die Tensionsbestimmungen von Van't Hoff u. Euler (*Ber. Berl. Akad.* **1900**, 1018).

Ueber die Kristallisationsverhältnisse in einer dem Meerwasser nachgebildeten Mischung von 1000 H_2O, $47Na_2Cl_2$, $1.03K_2Cl_2$, $7.36MgCl_2$ und $3.57MgSO_4$: Van't Hoff u. Meyerhoffer (*Ber. Berl. Akad.* **1899**, 372); ähnliche Versuche vgl. bereits Usiglio (*Ann. Chim. Phys.* [3] 27, (1849) 92 u. 172). — Ueber die Temp. der Bildung von „Hartsalz": Van't Hoff u. Meyerhoffer (*Ber. Berl. Akad.* **1902**, 1106).

Wenn im System 1000 H_2O, aNa_2Cl_2, bK_2Cl_2, $cMgCl_2$, $dMgSO_4$ Sättigung an NaCl und KCl vorhanden ist, so zeigt sich die einfache Beziehung: $a + c/_5 =$ konst., d. h. jedes eintretende Doppelmolekül K_2Cl_2 verdrängt $^1/_5$ Mol. $MgCl_2$. Wilson (*Ber. Berl. Akad.* **1899**, 954).

Das Auftreten von *Kainit* wurde anfangs infolge langanhaltender Uebersättigung übersehen. Nachdem dasselbe aus Tensionsmessungen wahrscheinlich geworden war, konnte es auch direkt bewiesen werden. Die Umrandung des *Kainitfeldes* unter den angegebenen Umständen ergibt sich z. T. aus der obigen Tabelle, z. T. aus folgenden Zahlen:

	Auf 1000 Mol. H_2O Mol.			
Sättigung an Kainit, NaCl und	Na_2Cl_2	$MgCl_2$	K_2Cl_2	$MgSO_4$
$MgSO_4,7H_2O$ und Leonit	9	45	7.5	19.5
KCl und Leonit	9.5	47	9.5	14.5
KCl und Carnallit	2.5	68	6	5
$MgSO_4,6H_2O$ und Carnallit	0.5	85.5	1	8
$MgSO_4,6H_2O$ und $MgSO_4,7H_2O$	3.5	65.5	4	13

Van't Hoff u. Meyerhoffer (*Ber. Berl. Akad.* **1901**, 420). Graphische Darst. im Original.

In ähnlicher Weise wurde auch die B. des *Kieserits* zuerst nicht erkannt; wenn seine B. stattfindet, so unterbleibt diejenige von $MgSO_4, 4H_2O$ und $MgSO_4, 5H_2O$; das *Kieseritfeld* wird durch obige Daten, sowie durch die folgenden bestimmt:

Sättigung an NaCl und	Auf 1000 Mol. H_2O Mol.: Na_2Cl_2	$MgCl_2$	K_2Cl_2	$MgSO_4$
$MgSO_4, 6H_2O$ und Kieserit	2.5	79		9.5
Carnallit, Kainit und Kieserit	0.5	85.5	1	8
$MgSO_4, 6H_2O$, Kainit und Kieserit	1.5	77	2	10
Carnallit, $MgCl_2, 6H_2O$ und Kieserit	0	100	0.5	5

VAN'T HOFF, MEYERHOFFER u. SMITH (*Ber. Berl. Akad.* **1901**, 1039).

Diese Verhältnisse werden veranschaulicht durch folgendes Schema von VAN'T HOFF (*Z. angew. Chem.* **1901**, 537), worin auch das Auftreten der Calciumsalze angedeutet ist:

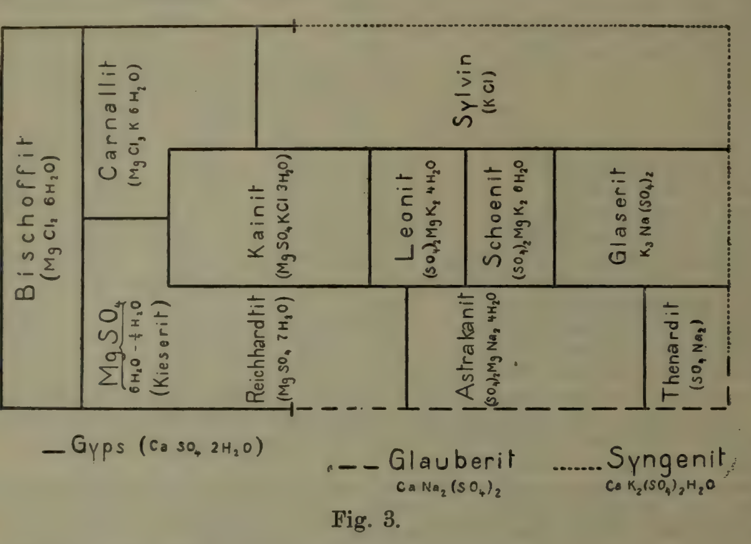


Fig. 3.

Obere Existenzgrenzen verschiedener Mineralien:

Mineral.	Bei Ggw. v. NaCl	Bei Abwesenheit v. NaCl	Produkt.
Glaubersalz, $Na_2SO_4 10H_2O$	18°	32.5°	Thenardit, Na_2SO_4
Schönit, $K_2Mg(SO_4)_2, 6H_2O$	26°	47.5°	Leonit, $K_2Mg(SO_4)_2, 4H_2O$
Reichardtit, $MgSO_4, 7H_2O$	31°	48°	Hexahydrat, $MgSO_4, 6H_2O$
Hexahydrat, $MgSO_4, 6H_2O$	35.5°	67.5°	Kieserit, $MgSO_4, H_2O$
Astrakanit, $Na_2Mg(SO_4)_2, 4H_2O$	59°	71°	Löweit, $Na_2Mg(SO_4)_2 2.5H_2O$
Leonit, $K_2Mg(SO_4)_2, 4H_2O$	61.5°	89°	Langbeinit, $K_2Mg_2(SO_4)_3$
Kainit, $KCl, MgSO_4, 3H_2O$	83°	85°	Hartsalz, $MgSO_4, H_2O$ u. KCl

VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER (*Ber. Berl. Akad.* **1903**, 678).

Aus beifolgendem Schema ist die *Paragenese der Verbindungen bei* 83° und Sättigung an NaCl ohne weiteres ersichtlich. Die Pfeile bedeuten die Kristallisationsrichtung, die Zahlen die Tension derjenigen Lsgg. in mm Hg, in welchen diejenigen Körper als Bodenkörper auftreten, deren Felder an den betreffenden Punkten zusammenstoßen. VAN'T HOFF, GRASSI u. DENISON (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 518).

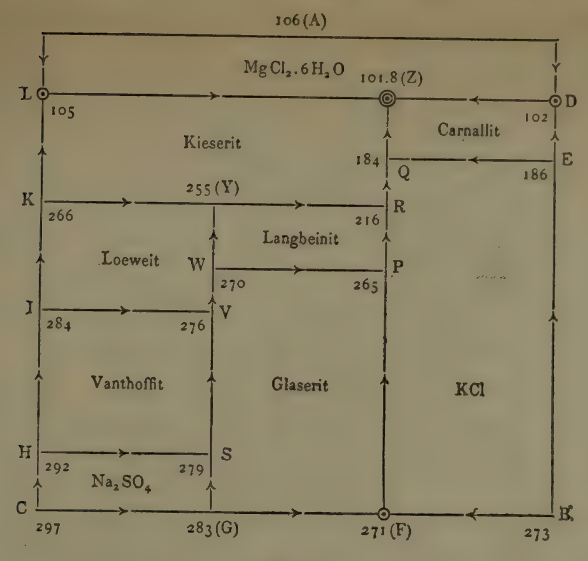


Fig. 4.

Der *Gehalt dieser Lösungen* bei 83° geht aus folgender Tabelle hervor:

Bodenkörper NaCl und	Die Lsgg. enthalten auf 1000 H_2O in Mol. Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
O. kein anderes Salz	59				
A. $MgCl_2, 6H_2O$	1		121		
B. KCl	39	37			
C. Na_2SO_4	56.5				8
D. $MgCl_2, 6H_2O$, Carnallit	1	2	171		
E. KCl, Carnallit	1.5	10	92		
F. KCl, Glaserit	39.5	39			4.5
G. Na_2SO_4, Glaserit	43.5	21			11.5
H. Na_2SO_4, Vanthoffit	51		4.5	10.5	
J. Vanthoffit, Löweit	35		22	12.5	
K. Löweit, Kieserit	12.5		61.5	5.5	
L. Kieserit, $MgCl_2, 6H_2O$	1		120	1	
P. KCl, Glaserit, Langbeinit	29.5	33.5	13	10	
Q. KCl, Carnallit, Kieserit	2	12	86.5	5	
R. KCl, Langbeinit, Kieserit	11	15	76	5	
S. Glaserit, Na_2SO_4, Vanthoffit	43	22.5		7.5	
V. Löweit, Glaserit, Vanthoffit	34.5	26.5	8.5	17.5	
W. Löweit, Glaserit, Langbeinit	30	24.5	12	16.5	
Y. Löweit, Kieserit, Langbeinit	16	10.5	42	14	
Z. Carnallit, Kieserit, $MgCl_2, 6H_2O$	1	2	116	1	

Graphische Darst. im Original. VAN'T HOFF, SACHS u. BIACH (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 576.)

Verfolgt man die *Paragenese der Salzmineralien über das Temperaturintervall von 25 bis 83°*, so lassen sich drei Perioden erkennen: In der ersten (Temp. 25 bis 37°) fallen allmählich Schönit, Reichardtit und $MgSO_4, 6H_2O$ fort; in der zweiten (37 bis 55°) treten Langbeinit, Löweit und Vanthoffit auf; in der dritten schließlich (55 bis 83°) verschwinden Astrakanit, Leonit und Kainit. Ohne weiteres ersichtlich ist die Paragenese der Verbb. aus den folgenden Schematen. Diejenigen Verbindungen, welche zusammen existieren können, zeigen sich berührende Felder:

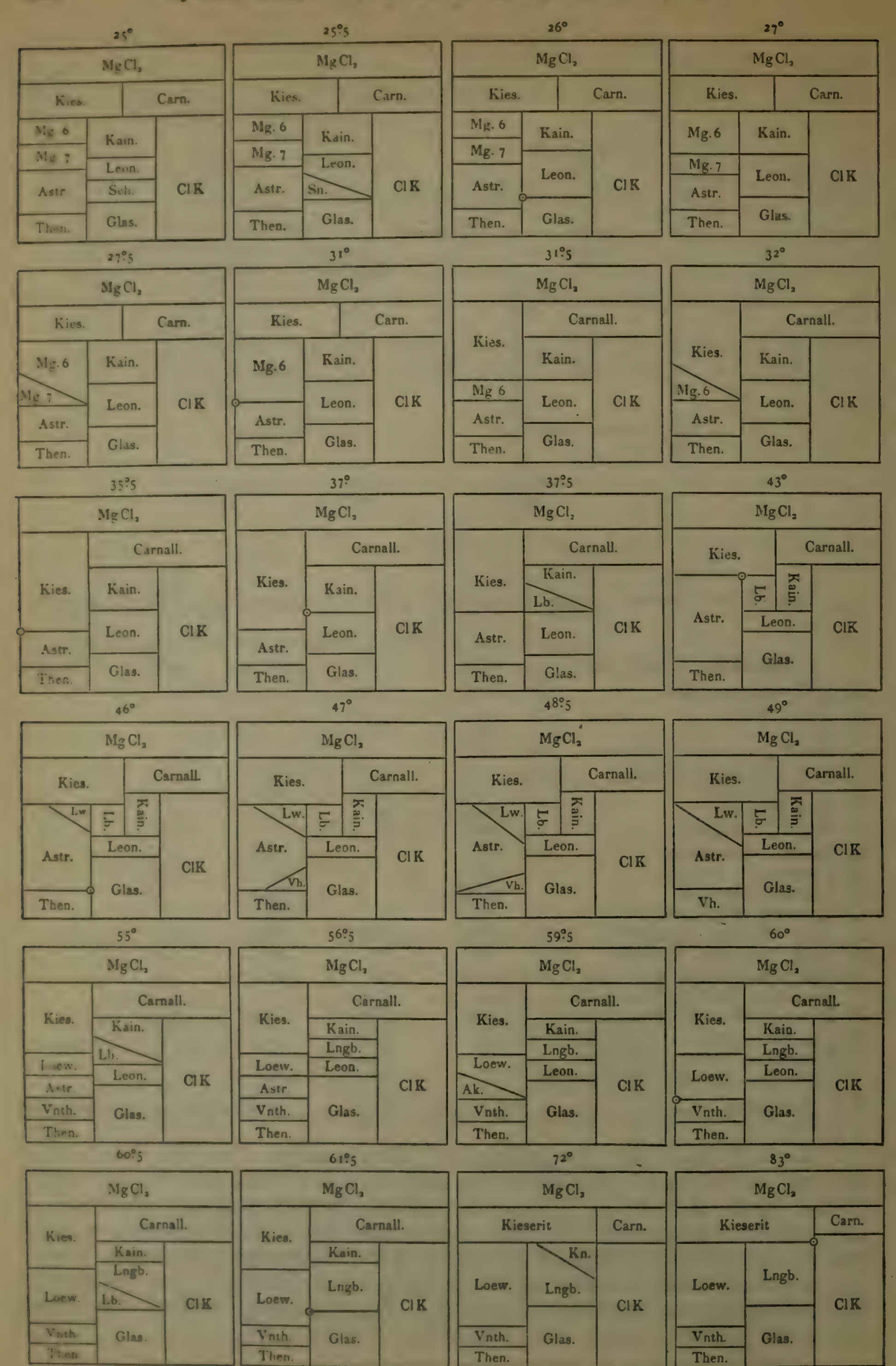

25°
Mg Cl₂
Kies.
Carn.
Mg 6
Mg 7
Kain.
Leon.
Sch.
Astr.
Cl K
Then.
Glas.
25°5
Mg Cl₂
Kies.
Carn.
Mg. 6
Mg. 7
Kain.
Leon.
Astr.
Sn.
Cl K
Then.
Glas.
26°
Mg Cl₂
Kies.
Carn.
Mg. 6
Mg. 7
Kain.
Leon.
Astr.
Cl K
Then.
Glas.
27°
Mg Cl₂
Kies.
Carn.
Mg. 6
Kain.
Mg. 7
Leon.
Astr.
Cl K
Then.
Glas.
27°5
Mg Cl₂
Kies.
Carn.
Mg. 6
Kain.
Mg 7
Leon.
Cl K
Astr.
Glas.
Then.
31°
Mg Cl₂
Kies.
Carn.
Mg. 6
Kain.
Leon.
Cl K
Astr.
Glas.
Then.
31°5
Mg Cl₂
Carnall.
Kies.
Kain.
Mg 6
Leon.
Cl K
Astr.
Glas.
Then.
32°
Mg Cl₂
Carnall.
Kies.
Kain.
Mg. 6
Leon.
Cl K
Astr.
Glas.
Then.
35°5
Mg Cl₂
Carnall.
Kies.
Kain.
Leon.
Cl K
Astr.
Then.
Glas.
37°
Mg Cl₂
Carnall.
Kies.
Kain.
Leon.
Cl K
Astr.
Then.
Glas.
37°5
Mg Cl₂
Carnall.
Kain.
Kies.
Lb.
Leon.
Cl K
Astr.
Then.
Glas.
43°
Mg Cl₂
Kies.
Carnall.
Lb.
Kain.
Astr.
Leon.
Cl K
Glas.
Then.
46°
Mg Cl₂
Kies.
Carnall.
Lw.
Lb.
Kain.
Astr.
Leon.
Cl K
Glas.
Then.
47°
Mg Cl₂
Kies.
Carnall.
Lw.
Lb.
Kain.
Astr.
Leon.
Cl K
Vh.
Glas.
Then.
48°5
Mg Cl₂
Kies.
Carnall.
Lw.
Lb.
Kain.
Astr.
Leon.
Cl K
Vh.
Glas.
Then.
49°
Mg Cl₂
Kies.
Carnall.
Lw.
Lb.
Kain.
Astr.
Leon.
Cl K
Glas.
Vh.
55°
Mg Cl₂
Carnall.
Kies.
Kain.
Lb.
Loew.
Leon.
Cl K
Astr.
Vnth.
Glas.
Then.
56°5
Mg Cl₂
Carnall.
Kies.
Kain.
Lngb.
Loew.
Leon.
Cl K
Astr.
Vnth.
Glas.
Then.
59°5
Mg Cl₂
Carnall.
Kies.
Kain.
Lngb.
Loew.
Leon.
Cl K
Ak.
Vnth.
Glas.
Then.
60°
Mg Cl₂
Carnall.
Kies.
Kain.
Lngb.
Loew.
Leon.
Cl K
Vnth.
Glas.
Then.
60°5
Mg Cl₂
Carnall.
Kies.
Kain.
Lngb.
Loew.
Lb.
Cl K
Vnth.
Glas.
Then.
61°5
Mg Cl₂
Carnall.
Kies.
Kain.
Lngb.
Loew.
Cl K
Vnth.
Glas.
Then.
72°
Mg Cl₂
Kieserit
Carn.
Kn.
Loew.
Lngb.
Cl K
Vnth.
Glas.
Then.
83°
Mg Cl₂
Kieserit
Carn.
Lngb.
Loew.
Cl K
Vnth.
Glas.
Then.

Fig. 5.

Die folgende Tabelle gibt die Temperaturen an, durch welche die möglichen Paragenesen begrenzt werden; die nicht möglichen Kombinationen sind z. T. fortgelassen, z. T. durch Minuszeichen angegeben. Mit Pluszeichen sind diejenigen Kombinationen versehen, welche von unterhalb 25° bis oberhalb 83° möglich sind. Das $MgCl_2$, dessen Paragenese mit Kieserit und Carnallit unverändert bleibt, ist nicht aufgenommen und die Temperaturen sind auf ganze Grade nach oben abgerundet:

	Langb.	Vanth.	Mg6	Carn.	Leon.	Glas.	KCl.	Kain.	Kies.	Astr.	
Then.	—	ob. 46	—	—	—	+	—	—	—	bis 39	Then.
Mg7	—	—	bis 31	—	bis 28	—	—	bis 27	—	bis 31	Mg7
Schön.	—	—	—	—	bis 26	bis 26	bis 26	—	—	bis 26	Schön.
Löw.	ob. 43	ob. 60	—	—	47–62	ob. 57	—	—	ob. 43	43—60	Löw.
Astr.	38—47	46—60	28—36	—	bis 57	bis 60	—	—	32—49	Astr.	
Kies.	ob. 37	—	bis 36	+	32—38	—	ob. 72	bis 83	Kies.		
Kain.	37—83	—	bis 32	bis 72	bis 55	—	bis 83	Kain.			
KCl	ob. 55	—	—	+	bis 61	+	KCl				
Glas.	ob. 61	ob. 46	—	—	26—62	Glas.					
Leon.	37—62	—	27—32	—	Leon.						
	Langb.	Vanth.	Mg6	Carn.							

Unterhalb 25° schließlich verschwindet eine größere Menge von Verbindungen. Während bei 18° $Na_2SO_4,10H_2O$ neu auftritt, verschwindet der Kieserit. Bei 13.5° verschwindet der Thenardit, bei 13° das $MgSO_4,6H_2O$. Ferner fällt bei 18° der Leonit fort. Schließlich liegt die untere Grenze des Astrakanits bei 4.5°. Demnach gestalten sich die *paragenetischen Verhältnisse bei 4.5°* sehr einfach, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist, in welcher die Stelle, wo der Astrakanit verschwunden ist, durch einen kleinen Kreis angedeutet ist. VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER (*Ber. Berl. Akad.* 1904, 1418).

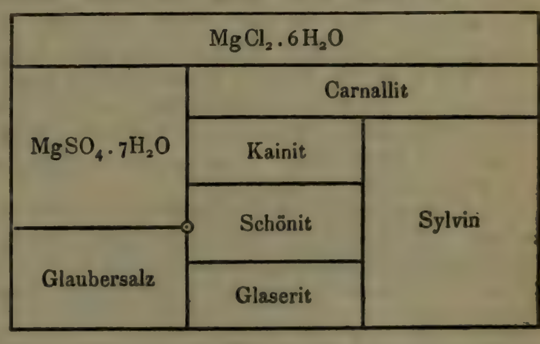


Fig. 6.

Ueber das System bei gleichzeitiger Anwesenheit von $CaSO_4$ vgl. S. 513.

Ueber eine Methode der graphischen Darst. dieser Verhältnisse vgl. S. 486, JAENICKE.

Magnesium und Baryum.

Baryummagnesiumdithionat. $BaMg(S_2O_6)_2,4H_2O$. — Aus den Komponenten. SCHIFF (*Ann.* 104, 239; *J. B.* 1858, 85). Auch erhalten von KRAUT (*Ann.* 118, (1861) 97). — Kristalldrusen. Wird bei 90° wasserfrei. SCHIFF.

	Berechnet von KRAUT.		SCHIFF.
Ba	137.2	24.81	24.50
Mg	24	4.34	4.28
$2SO_2$	128	23.14	24.50
S_2O_8	192	34.70	35.78
$4H_2O$	72	12.90	13.01
$BaMg(S_2O_6)_2,4H_2O$	553.2	100.00	102.07

Magnesium und Strontium.

Strontiummagnesiumborat. $3SrO,3MgO,4B_2O_3$. — Wird durch Zusammenschmelzen von Magnesiumborat mit einem Ueberschuß von $SrCl_2$ und einer Mischung von NaCl und KCl erhalten. Scheidet sich auf der Oberfläche der Schmelze in kurzen Säulen aus, ll. in verd. Säuren. DITTE (*Compt. rend.* 77, 895; *J. B.* 1873, 237).

		DITTE.	
SrO	43.82	43.60	43.46
MgP	16.85	16.40	16.64
B_2O_3	39.33	40.00	39.60
$3SrO,3MgO,4B_2O_3$	100.00	100.00	100.00

Magnesium und Calcium.

Uebersicht: A. Calciummagnesiumnitrat, S. 508. — B. Calciummagnesiumchlorid. $CaCl_2,2MgCl_2,12H_2O$ (Tachhydrit), S. 508. — C. $CaFl_2,2Mg_3(PO_4)_2$, S. 509. — D. $(Ca,Mg)(Fl,Cl)_2$, $(Ca,Mg)_3(PO_4)_2$, S. 510. — E. Calciummagnesiumborat, S. 510. — F. Calciummagnesiumkarbonat, S. 510. — G. Kaliumcalciummagnesiumsulfat. $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4,2H_2O$ (Polyhalit), S. 512. — H. System $KCl\text{-}NaCl\text{-}MgCl_2\text{-}MgSO_4\text{-}Na_2SO_4\text{-}CaSO_4\text{-}H_2O$, S. 513.

A. *Calciummagnesiumnitrat.* — Beim Vermischen der Lsgg. der Komponenten fällt eine wl. Doppelverbindung aus. [?] BERGMAN (*Opusc.* 1, 365).

B. *Calciummagnesiumchlorid.* $CaCl_2,2MgCl_2,12H_2O$ (*Tachhydrit*). — Natürlicher Tachhydrit bildet gelbe, rundliche, durchsichtige bis durchscheinende Massen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 98, 261; *J. B.* 1856, 885). D. 1.671. Zur künstlichen Darst. erhitzt man auf dem Wasserbade eine Lsg. von 200 g wasserfreiem $CaCl_2$ und 150 g $MgCl_2,6H_2O$. Kristallisiert nach genügender Konzentration beim Erkalten. Aeußerst zerfließlich. — $D.^{15}$ 1.666. DE SCHULTEN (*Compt. rend.* 111, (1890) 929). Spaltet nach einem Rhomboeder von 104°. GROTH (*Chem. Kryst.* II, 1908, 408). Löst man 20 T. Tachhydrit in 80 T. W. von 18.75°, so steigt die Temp. auf 26.5°. BISCHOF.

Existenzgebiet des Tachhydrits. — Die sich bei 167 bis 168° in Gestalt einer Teilschmelzung zeigende Zers. wurde nicht näher untersucht. Die untere Beständigkeitsgrenze bei Ggw. von W. wurde zu 21.95° (22.3°, VAN'T HOFF u. DAWSON) ermittelt; bei dieser Temp. besteht Gleichgewicht nach: $MgCl_2,6H_2O + 1.188CaCl_2,6H_2O \gtrless 0.252CaCl_2,2MgCl_2,12H_2O + 0.101\,(100\,H_2O\ 4.92\,MgCl_2\ 9.27\,CaCl_2)$. VAN'T HOFF u. KENRICK (*Ber. Berl. Akad.* 1897, 508), Die Temp. der Tachhydritbildung steigt bei Ueberdruck um 0.017° pro Atmosphäre an. VAN'T HOFF u. DAWSON (*Ber. Berl. Akad.* 1899, 557). — Von weiteren, zur Umschreibung des Existenzgebietes wichtigen Tatsachen ist erwähnenswert, daß der Uebergang von $MgCl_2,6H_2O$ in $MgCl_2,4H_2O$ durch Ggw. von Tachhydrit, wohl wegen der geringen Löslichkeit von $CaCl_2$ unter den gegebenen Umständen, unverändert bleibt, also bei 116.67° liegt. Der Uebergangspunkt von $CaCl_2,6H_2O$ in $CaCl_2,4H_2O$ wird jedoch durch Anwesenheit von Tachhydrit von 29.2° auf 25° herabgedrückt, und zwar sind bei dieser Temp. die beiden Hydrate im Gleichgewicht mit einer Lsg., welche 100 Mol. H_2O. 3.39 Mol. $MgCl_2$ und 11.88 Mol. $CaCl_2$ enthält. — Zur Klarlegung des Gesamtverhaltens wurden folgende Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt:

Nr.	Sättigung an:	Temp.	Zus. der Lösung	Bemerkungen
1.	$CaCl_2,6H_2O$ u. $MgCl_2,6H_2O$	16.7°	$100H_2O$, $6.69CaCl_2$, $5.94MgCl_2$	
2.	desgl.	21.95°	$100H_2O$, $9.27CaCl_2$, $4.92MgCl_2$	Unterer Bildungspunkt v. Tachhydrit
3.	$MgCl_2,6H_2O$ u. Tachhydrit	28.2°	$100H_2O$, $8.84CaCl_2$, $5.37MgCl_2$	
4.	desgl.	116.67°	$100H_2O$, $0CaCl_2$, $16.2MgCl_2$	Ueberg. v. $MgCl_2,6H_2O$ in $MgCl_2,4H_2O$
5.	$CaCl_2,6H_2O$ u. Tachhydrit		Gegeben durch Nr. 1) und 6)	

Nr.	Sättigung an:	Temp.	Zus. der Lösung	Bemerkungen
6.	$CaCl_2,4H_2O$ u. Tachhydrit	25°	$100H_2O$, $11.9CaCl_2$, $3.39MgCl_2$	Ueberg. v. $CaCl_2,6H_2O$ in $CaCl_2,4H_2O$
7.	desgl.	28.2°	$100H_2O$, $13CaCl_2$, $3.02MgCl_2$	
8.	$CaCl_26H_2O$ u. $CaCl_2,4H_2O$		Vgl. Nr. 6)	
9.	desgl.	28.2°	$100H_2O$, $14.4CaCl_2$, $1.37MgCl_2$	
10.	desgl.	29.44°	$100H_2O$, $15.7CaCl_2$, $0MgCl_2$	Ueberg. v. $CaCl_2,6H_2O$ in $CaCl_2,4H_2O$
11.	$MgCl_2$ allein	16.7°	$100H_2O$, $10.5MgCl_2$	
12.	desgl.	32°	$100H_2O$, $11MgCl_2$	
13.	$CaCl_2$ allein	16.7°	$100H_2O$, $11.57CaCl_2$	
14.	desgl.	32°	$100H_2O$, $16.5CaCl_2$	

Kurvenfiguren vgl. Original. VAN'T HOFF u. KENRICK (*Ber. Berl. Akad.* 1897, 508).

Das Existenzgebiet des Tachhydrits bei 25° und gleichzeitiger Sättigung der Lsg. an NaCl sowie Ggw. von KCl läßt sich auf Grund folgender, von VAN'T HOFF u. LICHTENSTEIN (*Ber. Berl. Akad.* 1905, 232) ermittelter Daten umgrenzen: Eine an NaCl gesättigte Lsg. vermag bei 25° auf 1000 Mol. H_2O zu lösen:

Mol.	$CaCl_2$	$MgCl_2$	K_2Cl_2	Na_2Cl_2
$CaCl_2$	133			1
$MgCl_2$		106		1
$MgCl_2$ und Tachhydrit	90.5	51.5		1
KCl			19.5	44.5
KCl und $CaCl_2$	146		11	1
$MgCl_2$ und Carnallit		105	0.5	1
$MgCl_2$, Carnallit und Tachhydrit	90.5	51.5		1
Carnallit und KCl		70.5	5.5	2
Carnallit, KCl und $CaCl_2$	141.5	5	9.5	1
Tachhydrit und $CaCl_2$	121.5	35.5		1
Tachhydrit, $CaCl_2$ und Carnallit	121.5	34.5	2	1

Figürliche Darst. dieses Existenzgebietes vgl. Original. Tachhydrit und KCl schließen sich gegenseitig aus, d. h. verwandeln sich in Carnallit und $CaCl_2$. VAN'T HOFF u. LICHTENSTEIN. — In gleicher Weise ergab sich für die Temp. 83° die folgende Tabelle:

Sättigung an NaCl und	in Mol. auf 1000 Mol. H_2O $CaCl_2$	$MgCl_2$	K_2Cl_2	Na_2Cl_2
$CaCl_2,2H_2O$	239			0.5
Tachhydrit, Magnesiumchlorid	141	45.5		0.5
Calciumchlorid, Kaliumchlorid	249		11	0.5
Calciumchlorid, Tachhydrit	239			0.5
Tachhydrit, Magnesiumchlorid, Carnallit	141	45.5		0.5
Calciumchlorid, Kaliumchlorid, Carnallit	216	27	10.5	0.5
Chlorcalcium, Tachhydrit, Carnallit	239			0.5

VAN'T HOFF u. D'ANS (*Ber. Berl. Akad.* 1905, 913). Figürliche Darst. der Paragenese bei 83° im Original. — Vgl. auch System KCl, NaCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$, Na_2SO_4, $CaSO_4$, H_2O, S. 513. — Zusammenfassende Abhandlung über die Calciumverbindungen in den natürlichen Salzlagern: VAN'T HOFF (*Z. anorg. Chem.* 47, (1905) 244).

	Berechnet von DE SCHULTEN.	RAMMELSBERG. Staßfurt.	DE SCHULTEN.	VAN'T HOFF u. KENRICK.
Ca	7.74	7.46	9.56	7.99
2Mg	9.29	9.51	9.25	9.07
6Cl	41.16	40.34	40.40	40.7
$12H_2O$	41.81	42.69	42.44	
$CaCl_2,2MgCl_2,12H_2O$	100.00	100.00	99.65	

C. $2Mg_3(PO_4)_2,CaFl_2$. — Mineralisch als *Kjerulfin.* Blaßrote, in dünnen Stücken durchscheinende, derbe M. von splitterigem Bruch, sehr unvollkommen spaltbar. — D. 3.15;

Härte 4 bis 5. Ein Teil des Ca ist durch Na ersetzt. v. KOBELL (*J. prakt. Chem.* [2] 7, 272; *J. B.* 1873, 1185. WITTSTEIN (*Pharm. Viertelj.* 22, 448). — Vgl. $MgFl_2,Mg_3(PO_4)_2$, S. 450.

D. $(Ca,Mg)_3(PO_4)_2,(Ca,Mg)(Fl,Cl)_2$. (*Kalk-Magnesiawagnerit*). — Durch Zusammenschmelzen von 1 T. $CaFl_2$, 10 T. $Mg_3(PO_4)_2$ und überschüssigem $CaCl_2$ erhält man Kristalle, welche sich von dem gleichzeitig gebildeten Apatit nur durch Auslesen trennen lassen. — Monoklin. DEVILLE u. CARON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 67, 456; *J. B.* 1863, 141).

E. *Calciummagnesiumborat.* a) $3CaO,3MgO,4B_2O_3$. — Schmilzt man $3MgO,4B_2O_3$ mit einer Mischung von NaCl und KCl und einem großen Ueberschuß von $CaCl_2$ derart, daß hauptsächlich der Boden des Tiegels erhitzt wird, so bedecken sich die Stücke des $3MgO,4B_2O_3$ anfangs mit Kristallen und lösen sich dann, worauf sich Kristalle der Doppelverbindung auszuscheiden beginnen. — Säulen, welche durch regelmäßige Pyramiden begrenzt sind. DITTE (*Compt. rend.* 77, 894; *J. B.* 1873, 237).

		DITTE.	
CaO	29.57	29.78	29.87
MgO	21.12	21.34	21.09
B_2O_3	49.31	48.87	50.00
$3CaO,3MgO,4B_2O_3$	100.00	99.99	100.96

b) $CaO,MgO,3B_2O_3,6H_2O$. — Mineralisch als *Hydroboracit.* Weiß, durchscheinend, strahlig blättrig, D. etwa 1.9; Härte 2. Schmilzt leicht unter Verlust von W. zu einem wasserhellen Glase. Verliert an sd. W. etwas Magnesiumborat, wobei die Fl. alkal. wird. Ll. in w. HCl. HESS (*Pogg.* 31, (1834) 49).

	Berechnet von GMELIN.		HESS.
CaO	56	13.52	13.74 bis 13.30
MgO	40	9.66	10.71 bis 10.45
$3B_2O_3$	210	50.72	
$6H_2O$	105	26.10	26.33
$CaO,MgO,3B_2O_3,6H_2O$	414	100.00	

HESS hatte die Formel $3CaO,3MgO,8B_2O_3,18H_2O$ aufgestellt.

F. *Calciummagnesiumkarbonat.* a) $CaCO_3,MgCO_3$. (*Dolomit*). α) *Darstellung.* — 1. Erhitzt man wasserfreies $CaCl_2$ mit Kalkstein in einem verschlossenen Flintenlauf bei Rotglut, so erhält man Kristallkörner von Dolomit. DUROCHER (*Compt. rend.* 33, 64; *J. B.* 1851, 869). — 2. Durch Erhitzen von gepulvertem Kalkspat mit $MgSO_4$ im zusammengeschmolzenen Rohr auf 200°. MORLOT (*Pogg.* 74, 591; *J. B.* 1847 u. 1848, 1291). Durch zweistündiges Erhitzen von $CaCO_3$ mit wss. $MgCl_2$ auf 200° erhält man einen an Mg armen Dolomit, durch sechsstündiges Erhitzen ein Prod. mit 52 % $MgCO_3$ und 48 % $CaCO_3$, also reicher an Mg als Dolomit. MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* 10, 177; *J. B.* 1849, 811). — 3. Erhitzt man eine wss. Lsg. von $CaCl_2$ $MgCl_2$ und KCNO auf 130°, so erhält man neben Nadeln von Aragonit rhomboedrische Kristalle von Dolomit. BOURGEOIS u. TRAUBE (*Bull. soc. franç. minér.* 15, 9; *Z. anorg. Chem.* 1, 330; *J. B.* 1892, 702). — 4. Lösungen, welche Ca und Mg als Bikarbonate enthalten, oder solche, welche $MgCl_2$ oder $MgSO_4$ neben $CaCO_3$ in mit CO_2 gesättigtem W. enthalten, bilden weder bei mehrmonatlichem Stehen noch beim Erhitzen unter 100° Dolomit. Erhitzt man sie im geschlossenen Rohr auf 100°, so scheiden sie ein Kristallpulver ab, welches außer $MgCO_3$ um so größere Mengen von in Essigsäure unl. Dolomit enthält, je länger man erhitzte. Bei 200° erfolgt die B. von Dolomit schneller, verläuft jedoch auch hier, wenigstens anfangs, neben einer solchen von Magnesit. HOPPE-SEYLER (*Z. geolog. Ges.* 27, 495). MOITESSIER (*Proc. Acad. Montpellier* 1863, 18; *J. B.* 1866, 178) beobachtete in einem Mineralwasser welches Bikarbonat enthielt, beim Stehen im schlecht verschlossenen Gefäß die B. von Dolomitkristallen, was HOPPE-SEYLER bezweifelt.

β) *Eigenschaften.* — Hexagonal rhomboedrisch. α = 102°53′ (a : c = 1:0.8322). Die häufigsten Formen natürlicher Kristalle sind: {100}, {31̄1̄}, (101̄), (201̄). Zwillinge nach {21̄1}. Winkel des Spaltungsrhomboeders *73°45′. GROTH (*Chem. Kryst.* II, 1908, 207). Härte 3.5 bis 4. D. 2.8 bis 2.9, Mittel 2.873. — Reagiert in zerriebenem Zustande stark alkal. auf Curcuma. KENNGOTT. Beim Glühen entweicht zuerst das an Mg, später das an Ca gebundene CO_2. FINDEISEN (*Polyt. Notizbl.* **1860**, 81; *Wagners Jahresber.* **1860**, 255). Erhitzt man den Dolomit auf 360 bis 400°, so erhärtet er unter W. wie Cement, war er aber auf Rotglut erhitzt, so zerfällt er mit Wasser. DEVILLE (*Compt. rend.* **61**, 975; *J. B.* **1865**, 174, 798). HAUENSCHILD (*Anz. Wien. Akad.* **1870**, 38).

1 l W., welches bei 18° und 750 mm Druck mit CO_2 gesättigt ist, löst 0.31 g Dolomit; diese Lsg. enthält gleiche Mol. $CaCO_3$ und $MgCO_3$. COSSA (*Ber.* **2**, 697; *J. B.* **1869**, 1242). Enthält der Dolomit Einsprengungen von Kalkspat oder Magnesit, so scheinen diese zuerst ausgezogen zu werden. Vgl. BISCHOF (*Lehrb. d. chem. Geolog.* 2. *Aufl.*, **3**, 78); GORUP-BESANEZ (*Ann. Suppl.* 8, 230; *J. B.* **1871**, 1214). Aus der Lsg. in CO_2 enthaltendem W. erhält man beim Verdunsten nicht wieder Dolomit. GORUP-BESANEZ. Bei Tempp. von 200°, mindestens aber von 100° kann Dolomit aus CO_2 enthaltendem W. umkristallisiert werden. HOPPE-SEYLER. — Bei 5 bis 6 Atm. Druck löst sich das $MgCO_3$ des Dolomits leichter in CO_2 enthaltendem W. als das $CaCO_3$. Vgl. Darst. der Magnesia alba, S. 462. Verd. Mineralsäuren wirken in der Kälte auf Dolomit nicht ein, DOLOMIEU (*J. Pharm.* **39**, (1791!) 1); sie entziehen vielmehr nur beigemengten Kalkspat. Kalte Essigsäure löst nicht. FORCHHAMMER (*J. prakt. Chem.* **49**, 52; *J. B.* **1849**, 814); digeriert man Dolomit 30 Stunden mit k. Essigsäure, so wird Mg und Ca zu gleichen Atomen entzogen. HOPPE-SEYLER. Behandelt man natürlichen Dolomit, welcher einen Ueberschuß an $CaCO_3$ enthält, mit sehr verd. Essigsäure, so bleibt Normaldolomit zurück. VESTERBERG (*Bull. of the geol. Inst. Upsala*, 5, 97; *C.-B.* **1901**, II, 371). Wird durch Kochen mit $CaSO_4$ und W. nicht zersetzt. REINSCH (*N. Jahrb. Pharm.* **33**, 204; *C.-B.* **1870**, 391). Mischt man dagegen geglühten und wieder mit CO_2 behandelten Dolomit mit $CaSO_4$ und H_2O, so bildet sich langsam $MgSO_4$. FINDEISEN. Verhält sich gegen wss. NaCl wie $MgCO_3$ und wird durch wss. $CaCl_2$ nicht zersetzt. KARSTEN (*Salinenkunde, Berlin* **1847**, 2, 280).

			COSSA.
$CaCO_3$	100	54.35	54.98
$MgCO_3$	84	45.65	45.16
$CaCO_3,MgCO_3$	184	100.00	100.00

Diese Zahlen beziehen sich auf die aus normalem Dolomit durch CO_2 enthaltendes W. gelösten Bestandteile. Vgl. oben. — Der natürliche Dolomit enthält $CaCO_3$ und $MgCO_3$ nur selten in den von der Formel verlangten Verhältnis, da er meist mit Calcit oder Magnesit gemischt auftritt. Häufig bilden auch FeO und MnO, seltener CoO und ZnO Bestandteile des Dolomits.

b) $CaCO_3,MgCO_3,5H_2O$. — Fällt man die wss. Lsg. gleicher Mol. $MgCl_2$ und $CaCl_2$ mit einem geringen Ueberschuß von Na_2CO_3 und läßt den Nd. bei gewöhnlicher Temp. mehrere Wochen unter der Fällungsflüssigkeit stehen, so verwandelt er sich in durchsichtige, glänzende Prismen dieser Doppelverbindung, die an der Luft trübe werden und beim Erhitzen unter Verlust von W. dekrepitieren. Erhitzt man den Nd. mit der Fl. zusammen auf 80°, so geht der anfangs voluminöse Nd. in eine harte, durchsichtige Substanz über, die aus mkr. Kugeln und Scheiben besteht und $MgCO_3$, $CaCO_3$, sowie 1.8% Na_2CO_3 enthält. Sie ist wl. in W. und Essigsäure. Erhitzt man den abgepreßten Nd. ohne ihn auszuwaschen einige Stunden lang auf 130°, so bildet sich eine dolomitartige Doppelverbindung. — Fällt man obige Lsg. mit einer ungenügenden Menge Na_2CO_3, so erhält man prismatische Kristalle, welche der Zus. $10CaCO_3,7MgCO_3,21H_2O$ entsprechen. HUNT (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **42**, 49; *J. B.* **1866**, 177).

c) *Verschiedenes.* — Ein gepulvertes Gemenge gleicher T. Kreide oder Marmor und MgO bilden mit W. eine plastische, gießbare M., die unter W. fest wird. DEVILLE (*Compt. rend.* 61, 975; *J. B.* **1865**, 798). — Lsgg. von $CaH_2(CO_3)_2$ und $MgH_2(CO_3)_2$ setzen bei freiwilligem Verdunsten (bei 40°, BAUCK) oder beim Eindunsten auf das halbe Vol. einen Nd. von $CaCO_3$ ab, welcher nur Spuren von $MgCO_3$ enthält. Beim Verdunsten des Filtrates entsteht dann ein magnesiumreiches Gemenge von Karbonaten, niemals aber Dolomit. GORUP-BESANEZ. Der beim Durchsaugen eines Luftstromes ausfallende Nd. enthält wenig $MgCO_3$, der beim Kochen entstehende dagegen um so größere Mengen, je länger das Kochen fortgesetzt wurde. HOPPE-SEYLER. Magnesia alba fällt $CaCO_3$ aus seiner Lsg. in CO_2 enthaltendem Wasser. HUNT (*Am. J. sci.* (*Sill*). [2] 26, 109; *J. B.* **1858**, 128).

$MgCO_3$ löst sich langsam in einer konz. Lsg. von $CaCl_2$. KARSTEN (*Salinenkunde* 2, 304). Frisch gefälltes $MgCO_3$ löst sich reichlich in wss. $CaCl_2$. HUNT. Beim Kochen zersetzt $MgCO_3$ eine Lsg. von $CaCl_2$ leicht und vollständig unter B. von $CaCO_3$ und $MgCl_2$. GÖSSMANN. Ebenso verhält sich $MgH_2(CO_3)_2$, HUNT, Magnesia alba gibt jedoch beim Kochen mit verd. $CaCl_2$ einen Nd., welcher auf 3 Mol. $CaCO_3$ 1 Mol. $Mg(OH)_2$ enthält. BAUCK (*Salzsole von Colberg. Göttingen* **1860**; *J. B.* **1860**, 634). Enthalten Lsgg. Ca und Mg als Bikarbonate und daneben $CaCl_2$, so setzen sie bei freiwilligem Verdunsten $CaCO_3$, beim Verdampfen in der Hitze ein Gemenge von $CaCO_3$ mit wenig $MgCO_3$ ab und werden reicher an Mg. BINEAU.

$CaCO_3$ löst sich nicht in wss. konz. $MgCl_2$. KARSTEN. Es gibt selbst bei monatelangem Stehen mit wss. $MgCl_2$ keinen Dolomit, obgleich etwas $MgCO_3$ gefällt wird, während sich $CaCO_3$ auflöst. HOPPE-SEYLER. Beim Kochen bilden sich sehr kleine Mengen von $CaCl_2$ und ein basisches Magnesiumchlorid. GÖSSMANN. Auch beim Kochen wird Mg kaum spurenweise gefällt. BAUCK. — Kocht man gleiche T. $MgCO_3$ und $CaCO_3$, welche in CO_2 enthaltendem W. gelöst sind, bei Ggw. von $CaCl_2$ und $MgCl_2$, so scheidet die Lsg. um so mehr Ca im Verhältnis zum Mg ab, je länger das Kochen fortgesetzt wird. Bei langsamem Erhitzen enthält der Nd. nur sehr geringe, bei schnellem Erhitzen größere Mengen von Mg; bleibt die alkal. Fl. nach dem Erhitzen einige Tage offen stehen, so geht das im Nd. enthaltene Mg fast vollständig wieder in Lsg. BAUCK.

1 Mol. Dolomit schmilzt mit 4 Mol. Na_2CO_3 bei Rotglut vollständig und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden M. von kristallinisch blättrigem Bruche. Bei zu heftigem Glühen entweicht CO_2; verwendet man weniger Na_2CO_3, so entweicht bereits CO_2, wenn das Gemenge zu erweichen beginnt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 38, (1828) 249). — $NaHCO_3$ fällt aus den gemischten verd. Lsgg. von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ fast sämtliches Ca als Karbonat; erst später scheidet sich wasserhaltiges $MgCO_3$ aus. HUNT. $CaCO_3$ löst sich in CO_2 enthaltendem W. leichter bei Zusatz von $MgSO_4$ (und Na_2SO_4), wobei $NaHCO_3$, $MgH_2(CO_3)_2$, sowie durch A. fällbares $CaSO_4$ entstehen. HUNT. — Behandelt man ein Gemenge von Magnesia alba und Gips bei Ggw. von NaCl unter W. mit CO_2, so entstehen $MgCl_2$, Na_2SO_4 und $CaCO_3$. GÖSSMANN. Digeriert man äquivalente Mengen mit Magnesia alba und NaCl-Lsg. 1 : 6 eine Stunde bei 80°, so verwandeln sich 30% des $CaSO_4$ in $CaCO_3$; weniger vollkommen ist die Umwandlung, wenn die NaCl-Lsg. verdünnter ist, wenn gleichzeitig $MgSO_4$ vorhanden ist, sowie wenn das Gemisch nicht erwärmt wird. FLEISCHER (*J. prakt. Chem.* [2] **6**, (1872) 274).

G. *Kaliumcalciummagnesiumsulfat.* $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4,2H_2O$ (*Polyhalit*). — Bildet sich bei 25° aus Syngenit, Gips und $MgSO_4,7H_2O$. Das sehr kleine Existenzgebiet ist eingeschränkt durch die Grenzlösungen:

Bodenkörper: Polyhalit und:	Auf 1000 H_2O in Mol. K_2SO_4	$MgSO_4$
Gips, Syngenit	3.5	56.7
Gips, $MgSO_4,7H_2O$	3.6	55.7
Syngenit, $MgSO_4,7H_2O$	5.1	58.1

BASCH (*Dissert. Berlin* **1901**); zitiert nach VAN'T HOFF u. FARUP (*Ber. Berl. Akad.* **1903**, 1008). Vgl. auch VAN'T HOFF (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 244) sowie unten, System KCl, NaCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$, Na_2SO_4, $CaSO_4$, H_2O. — Natürlicher Polyhalit ist gewöhnlich mit kleinen Mengen NaCl und Fe_2O_3 verunreinigt; er bildet meistens stengelige bis faserige Massen, farblos, häufiger rötlich, selten grau gefärbt, schwach fettglänzend und durchscheinend. — Rhombisch. D. 2.769. Härte 2.5 bis 3. — Schmelzbar; erstarrt zu einer amorphen Masse. Kaltes W. zerlegt gepulverten Polyhalit schwierig, indem es K_2SO_4 und $MgSO_4$ aufnimmt, während die Hauptmenge des $CaSO_4$ ungelöst bleibt. Wurde die Verb. durch Erhitzen entwässert, so erhärtet sie mit W., schwillt bei Zugabe größerer Mengen W. zu einer sehr voluminösen M. an und gibt die löslichen

Bestandteile schnell an W. ab. H. Rose (*Pogg.* **93**, 1; *J. B.* **1854**, 292), daselbst auch Analysen älterer Autoren. Analysen ferner von Reichardt (*Arch. Pharm.* [2] **109**, 204; **139**, 11; *J. B.* **1862**, 757; **1869**, 1240); Schober (*N. Repert.* **17**, 129; *J. B.* **1868**, 1019).

Ein von Goebel (*Bull. Acad. Pétersb.* **1866**, 1) als *Mamanit* beschriebenes Mineral der Zus. $K_2SO_4,3CaSO_4,2MgSO_4,3H_2O$ ließ sich künstlich nicht darstellen. Das Naturprodukt erwies sich bei genauer Untersuchung als unreiner Polyhalit. Van't Hoff u. Voerman (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 984).

H. *System* $KCl\text{-}NaCl\text{-}MgCl_2\text{-}MgSO_4\text{-}Na_2SO_4\text{-}CaSO_4\text{-}H_2O$. — Die folgende Tabelle gibt den Gehalt der Lsgg. bei 25° wieder, welche als Bodenkörper enthalten:

	Die Lsg. enthält auf 1000 H_2O in Mol.:					
Bodenkörper NaCl und:	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$CaSO_4$
I. Glauberit, Anhydrit, Syngenit	50	6			4	0.4
außerdem noch $MgSO_4,7H_2O$	13.5	5	36	20		0.8
II. Glauberit, Anhydrit	54				3	0.25
außerdem noch $MgSO_4,7H_2O$	14.5		37	20		
III. Glauberit, Syngenit	47	5.5			14	0
außerd. noch Astrakanit u. $MgSO_4,7H_2O$	14.5	5.5	32.5		23	
außerdem noch Astrakanit u. Na_2SO_4	25	8.5	16.5		22	
IV. Syngenit, Anhydrit und KCl	46	19.5				0.7
Syngenit, Anhydrit, Kainit, KCl	4.5	7	62.5	7.5		0.8
Syngenit, Anhydrit, Kainit, $MgSO_4,7H_2O$	7	6.5	52	17.5		0.8

Van't Hoff u. Farup (*Ber. Berl. Akad.* **1903**, 1000). Graphische Darst. im Original. Polyhalitbildung tritt unter diesen Verhältnissen überall da ein, wo Syngenit, Anhydrit und $MgSO_4,7H_2O$ zusammentreffen. Das nähere über das Bildungsgebiet des Polyhalits ist nur an Hand der Fig. des Originals verständlich. Van't Hoff u. Farup.

Bei gleichzeitiger Sättigung an NaCl und $CaSO_4$ gestaltet sich die Tabelle, welche die möglichen Lsgg. bei 25° enthält, nach Van't Hoff u. Blasdale (*Ber. Berl. Akad.* **1906**, 712) folgendermaßen:

Bodenkörper NaCl und Gips,	Die Lsg. enthält auf 1000 H_2O in Mol.:					
außerdem:	$NaCl_2$	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$CaSO_4$
	55.5					0.86
$MgCl_2,6H_2O$	1		106			0.39
KCl	44.5	19.5				0.94
Na_2SO_4	51				12.5	0.05
$MgCl_2,6H_2O$, Carnallit	1	0.5	105			0.38
KCl, Carnallit	2	5.5	70.5			0.26
KCl, Glaserit	44	20			4.5	0.03
Na_2SO_4, Glaserit	44	10.5			14.5	0.02
Na_2SO_4, Astrakanit	46			16.5	3	0.04
$MgSO_4,7H_2O$, Astrakanit	26		7	34		0.00
$MgSO_4,7H_2O$, $MgSO_4,6H_2O$	4		67.5	12		0.19
$MgSO_4,6H_2O$, Kieserit	2.5		79	9.5		0.12
Kieserit, $MgCl_2,6H_2O$	1		101	5		0.25
KCl, Glaserit, Schönit	23	14	21.5	14		0.08
KCl, Schönit, Leonit	19.5	14.5	25.5	14.5		0.09
KCl, Leonit, Kainit	9.5	9.5	47	14.5		0.13
KCl, Carnallit	2.5	6	68	5		0.24
Carnallit, Kainit, Kieserit	1	1	85.5	8		0.13
Na_2SO_4, Glaserit, Astrakanit	42	8		16	6	0.06
Glaserit, Astrakanit, Schönit	27.5	10.5	16.5	18.5		0.08
Leonit, Astrakanit, Schönit	22	10.5	23	19		0.08
Leonit, Astrakanit, $MgSO_4,7H_2O$	10.5	7.5	42	19		0.1
Leonit, Kainit, $MgSO_4,7H_2O$	9	7.5	45	19.5		0.09
$MgSO_4,6H_2O$, Kainit, $MgSO_4,7H_2O$	3.5	4	66.5	13		0.2
$MgSO_4,6H_2O$, Kainit, Kieserit	1.5	2	77	10		0.21
Carnallit, $MgSO_4,6H_2O$, Kieserit	1	0.5	100	5		0.15

Bei 83° war die Zus. der Grenzlösungen die folgende:

Bodenkörper NaCl und	Die Lsg. enthält auf 1000 Mol. H_2O in Mol.: Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$CaSO_4$	
Anhydrit, Glauberit	18		47.5	13.5		0.28	
Glauberit, Syngenit	40.5	33.5			6.5	sehr wenig	
Syngenit, $K_2SO_4,5CaSO_4,H_2O$	40.5	38.5			2	0.18	
Anhydrit, $K_2SO_4,5CaSO_4,H_2O$	32	31				0.07	20.5

Im letzten Falle findet B. von $CaCl_2,2H_2O$ statt. VAN'T HOFF, FARUP u. D'ANS (*Ber. Berl. Akad.* **1906**, 218).

	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$CaSO_4$
Glauberit, Polyhalit (aus NaCl, Löweit, Kieserit u. Glauberit)	16	10.5	42.5	15		
desgl. (aus NaCl, Glauberit, Glaserit, Polyhalit u. Na_2SO_4)	43	23.5		7.5	5.5	0.08
Glauberit, Polyhalit, Syngenit	41.5	32		4.2	2.7	0.14
Syngenit, Polyhalit	40.5	37		3	2	0.14
Syngenit, Polyhalit, $K_2SO_4,5CaSO_4,H_2O$	40.5	38		2.5	0.5	0.14

Die Zus. bei gleichzeitiger Sättigung an $CaCl_2$ läßt sich auf Grund der Tatsache berechnen, daß jedes eintretende Mol. K_2Cl_2 bei 83° 1/3.4 Mol. $CaCl_2$ verdrängt, daß also $K_2Cl_2 + 1/3.4\ CaCl_2$ konstant $= 37.3$ ist. — Schließlich wurde das Zusammentreffen von Polyhalit (Krugit), $K_2SO_4,5CaSO_4,H_2O$ und Anhydrit im KCl-Felde untersucht. Das Resultat ist nur an Hand der im Original gegebenen Fig. verständlich. VAN'T HOFF u. D'ANS (*Ber. Berl. Akad.* **1906**, 412).

Tafel der Paragenesen der Calciumvorkommen bei 25° nach VAN'T HOFF (*Z. anorg. Chem.* 47, (1905) 274); die Pluszeichen weisen auf die Möglichkeit der Paragenese hin:

	Anh.	Syng.	Pol.	Glaub.	$K_2SO_4,5CaSO_4,H_2O$	Krug.	Tachh.	$CaCl_2,6H_2O$	Gips	$CaCl_2,4H_2O$
Anhydrit	+	—	—	+	+	+	+	+	+	+
Carnallit	+	—	—	—	—	—	+	+	—	+
$K_2SO_4,5CaSO_4,H_2O$	+	+	+	—	+	+	—	—	+	
KCl	+	+	—	—	+	—	—	+	+	
$CaCl_2,4H_2O$	+	—	—	—	—	—	+	+		
$MgCl_2,6H_2O$	+	—	—	—	—	—	+			
Polyhalit	—	+	+	+	+	+				
Kainit	+	+	+	—	+	+				
$MgSO_4,7H_2O$	+	—	+	+	—	+				
Krugit	+	—	+	+	+					
Syngenit	—	+	+	+	+					
Astrakanit	—	+	+	+						
Na_2SO_4	—	+	—	+						
Leonit	—	+	+							
Schönit	—	+								
Glaserit	—	+								
$MgSO_4,6H_2O$	+									
Kieserit	+									

Ausführliche, zusammenfassende Mitteilung über die Kaliumvorkommnisse in den ozeanischen Salzlagern: VAN'T HOFF (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 244).

Fritz Ephraim.

BERYLLIUM.

Aeltere grundlegende Arbeiten.

VAUQUELIN. *Scher. J.* **1**, (1799) 341; *Crell Ann.* **1798**, 2, 422; *Ann. Chim.* **26**, (1798) 155. *Scher. J.* **1**, (1799) 590.
KLAPROTH. *Beiträge* **3**, 215, 221.
EKEBERG. *Svensk. Vetensk. Akad. Handl.* **1802**, 68.
BERZELIUS. *Schw.* **15**, (1815) 296; *Pogg.* **8**, (1826) 187.
WÖHLER. *Pogg.* **13**, (1828) 577.
GMELIN. *Pogg.* **50**, (1840) 175.
v. SCHAFFGOTSCH. *Pogg.* **50**, (1840) 183.
AWDEJEW. *Pogg.* **56**, (1842) 101.
WEEREN. *Pogg.* **92**, 91; *J. B.* **1854**, 336, 728.
DEBRAY. *Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, 5; *J. B.* **1855**, 356.
SCHEFFER. *Ann.* **109**, 144; *J. B.* **1859**, 139.
JOY. *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **36**, 83; *J. prakt. Chem.* **92**, 229; *J. B.* **1863**, 676.
KLATZO. *J. prakt. Chem.* **106**, 227; *J. B.* **1868**, 203; **1869**, 256, 1216.
MARIGNAC. *Arch. phys. nat.* [2] **46**, 193; *Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, 45; *J. B.* **1873**, 259.
ATTERBERG. *Svensk. Vetensk. Akad. Handl.* **1873**, 12, No. 5; *J. B.* **1873**, 257. — *Oefvers. Svensk. Vetensk. Akad. Förh.* **1875**, No. 7; *Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 358.
REYNOLDS. *Phil. Mag.* [5] **3**, 38; *C.-B.* **1877**, 210. — *Chem. N.* **42**, 273; *J. B.* **1880**, 289.
NILSON u. PETTERSSON. *Ber.* **11** (1878) 381, 906.

A. Geschichte, Namen. — Die „*Beryllerde*" wurde 1798 von VAUQUELIN im Beryll entdeckt. Das freie Metall wurde erst 1828 von WÖHLER und BUSSY erhalten.

Der Name *Beryllium* wurde dem Element von seinem Entdecker VAUQUELIN gegeben, welcher denselben in seinen ersten beiden Veröffentlichungen gebraucht. Später ersetzte er ihn auf Veranlassung von GUYTON und FOURCROY durch den Namen *Glucinum*. Für die Benennung Beryllium spricht sich neuerdings u. a. aus: PARSONS (*Chem. N.* **91**; 75; *C.-B.* **1905**, I, 854; *Chem. N.* **91**, 123; *C.-B.* **1905**, I, 1129); den Namen Glucinum verteidigt dagegen HOWE (*Chem. N.* **91**, 123; *C.-B.* **1905**, I, 1129).

B. Vorkommen. — Von *Nichtsilikaten* sind die hauptsächlichsten Be enthaltenden Mineralien: *Chrysoberyll* (*Alexandrit*), $Be(AlO_2)_2$. — *Hambergit*, $Be(BeOH)BO_3$. — *Beryllonit*, $NaBePO_4$. — *Herderit*, $Ca[Be(OH,Fl)]PO_4$.

Von *Silicaten* (Formeln derselben vgl. beim Kap. Si, Bd. III, 1) kommen als Be-Mineralien in Betracht: *Phenakit*, *Beryll*, (*Smaragd*, *Aquamarin*) *Euklas*; auch *Leucophanit*, *Meliphanit*, *Helvin* und *Danalit* enthalten Be als integrierenden Bestandteil. Be führend sind auch einige, jedoch nicht alle *Gadolinite*, ferner der *Erdmannit* (*Michaelsonit*), *Arrhenit*, *Alvit* und *Muromontit*.

Der *Sipylit* von Virginia, ein Tantalniobat, enthält 0.62 % BeO. MALLET (*Am. J. sci.* (*Sill*). [3] **14**, (1877) 397). Die goldführenden, untersilurische Talkschiefer von Neu-Schottland enthalten 0.33 % BeO. PHIPSON (*Chem. N.* **24**, 99; *J. B.* **1871**, 1131). Im Schwefelwasser von Fumades im Arrondissement d'Alais, fand BÉCHAMP (*Compt. rend.* **62**, 1088; *J. B.* **1866**, 998) eine Spur BeO.

C. Verarbeitung der Rohmaterialien. a) *Beryll (Smaragd).* 1. *Durch Aufschliessen mit Alkali.* — Man schmilzt ein inniges Gemenge von 1 T. feingepulvertem Beryll mit 2 T. K_2CO_3 im Platin- oder Graphittiegel, verrührt die erkaltete Schmelze mit H_2SO_4 bis eine Gallerte entstanden ist, verjagt die überschüssige H_2SO_4, beseitigt das SiO_2 und läßt das Al_2O_3 möglichst als Alaun auskrystallisieren. Die Mutterlauge wird in eine h. wss. Lsg. von Ammoniumkarbonat eingetropft und nach achttägigem Stehen bei Abschluß der Luft abfiltriert, wobei $Fe(OH)_3$ mit Resten von $Be(OH)_2$ und $Al(OH)_3$ auf dem Filter bleiben. Diesem Nd. entzieht man das $Be(OH)_2$ durch nochmaliges Behandeln mit Ammoniumkarbonat und fällt aus den vereinigten Lsgg. das $Be(OH)_2$ durch Kochen. Das BeO wird durch wiederholtes Lösen in Säuren, Eintropfen der Lsg. in Ammoniumkarbonat, Kochen, Auswaschen, Trocknen und Glühen rein erhalten. Vgl. jedoch auch c). In dieser Weise verfuhren — wesentlich nach dem Vorgange von Vauquelin — Joy, Klatzo, sowie Nilson u. Pettersson. Parsons (*J. Am. Chem. Soc.* 26, 721; *Z. anorg. Chem.* 40, 400; *C.-B.* 1904, II, 820) schließt mit Kaliumnatriumkarbonat auf, scheidet aus der Schmelze das SiO_2 mittels H_2SO_4 ab und versetzt dann die konz. Lsg. zwecks Abscheidung von Alaun mit K_2SO_4. Aus der Mutterlauge fällt er nach Oxydation das Fe und Al mittels Na_2CO_3 aus, welches er solange zusetzt, als die Lsg. beim Kochen noch eine gelbe Farbe zeigt; aus dem Filtrat fällt dann bei weiterem Zusatz von Na_2CO_3 Berylliumkarbonat aus. Das gleiche Verf. benutzte bereits Hart (*J. Am. Chem. Soc.* 17, 604; *J. B.* 1895, 751). — Auf ähnlichem Prinzip beruhen die folgenden Methoden: Smaragdpulver usw. wird mit der vierfachen Menge Na_2CO_3 drei Stunden lang geschmolzen, die Schmelze mit gespanntem Wasserdampf behandelt und darauf mit HCl in Lsg. gebracht. Nach Abscheidung von SiO_2 wird Fe und Cr nach der Acetatmethode entfernt und $Al(OH)_3$ und $Be(OH)_2$ mittels Na_2CO_3 gefällt. Diese werden mit SO_2 in Lsg. gebracht, worauf sich beim Kochen nur das $Al(OH)_3$ abscheidet. Das aus dem Filtrat gefällte $BeCO_3$ wird durch Glühen mit Ruß im Bromstrom in $BeBr_2$ verwandelt. Warren (*Chem. N.* 72, 310; *J. B.* 1895, 750). — Man schmilzt Smaragd mit KOH, (schon von Vauquelin vorgeschlagen) entfernt das SiO_2, und fällt die auf ein kleines Vol. eingeengte Lsg. der Chloride mit KHC_2O_4. Vielleicht ist es vorteilhaft, nachträglich zu neutralisieren oder Natriumacetat zuzusetzen. Das Be scheidet sich als $K_2O,BeO,2C_2O_3$ ab. Wyrouboff (*Bull. soc. chim.* [3] 27, 733; *C.-B.* 1902, II, 610). — Methoden, welche hierher gehören, aber wohl keine praktische Bedeutung mehr besitzen, sind folgende: Man schmilzt ein inniges Gemenge von gleichen Teilen Beryll und Marmor im Essenfeuer; der Tiegel muß, sobald die M. geschmolzen ist, aus dem Feuer genommen werden, da er sonst zerfressen wird. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 50, (1832) 371). — Man schmilzt 2 T. geschlämmtes Beryllpulver mit 1 T. CaO. Debray. Die M. läuft leicht durch den Tiegel, was sich vermeiden läßt, wenn man auf je 2 T. Beryll 3.5 T. $CaSO_4$ zusetzt. Joy. — Man schmilzt 1 T. Beryll mit 3 T. Bleiglätte im Eisentiegel. Joy. Die nach den letzten beiden Methoden erhaltenen Schmelzen werden mit HNO_3 behandelt, welche auch das CaO bzw. PbO allmählich auszieht. — Man schmilzt 2 T. Beryll mit 3 T. Braunstein im Anthracitfeuer. Das entstehende, dunkelgrüne Glas ist durch H_2SO_4 vollständig zersetzbar. Joy.

2. *Durch Aufschliessen mit CaC_2.* — Man erhitzt im elektrischen Ofen 100 kg Smaragd mit 50 kg CaC_2, überläßt das entstehende Prod. der Einw. feuchter Luft und laugt es dann mit HFl und H_2SO_4 aus, wobei 90 bis 95 % des Be gewonnen werden. Reduktion mit Kohle anstatt mit CaC_2 führt nicht zum Ziel. Lebeau (*Compt. rend.* 126, 1202; *C.-B.* 1898, I, 1245). Sehr ausführliche Beschreibung des Verf. vgl. Lebeau (*Ann. Chim. Phys.* [7] 16, (1899) 465).

3. *Durch Aufschliessen mit Cl.* — Man formt ein Gemenge von 2 T. fein gepulvertem Beryll und 1 T. Kohle mit Hilfe von Oel zu einem Teig, den man bei Luftabschluß ausglüht und in eine tubulierte Thonretorte bringt, deren Hals durch den Boden eines hessischen Tiegels geführt ist.

Auf den Tiegel ist ein Trichter gekittet, dessen Hals als Abzugsrohr für die Gase eingerichtet ist. Nun leitet man trockenes Cl in den Tubulus der Retorte und erhitzt auf Rotglut. Hierbei entstehen CO, $SiCl_4$, $AlCl_3$ und $BeCl_2$, von denen sich in dem heiß werdenden Tiegel nur das $BeCl_2$ verdichtet, während die übrigen fortgeführt werden. Das $BeCl_2$ wird durch Sublimation rein erhalten. Debray.

4. *Durch Aufschliessen mit Fluorverbindungen.* — Man kann direkt mit HFl zersetzen. Oder man schmilzt Beryll mit der dreifachen Menge KFl oder der $2\,{}^1/_4$-fachen Menge NH_4Fl oder mit $1\,{}^1/_2$ T. $CaFl_2$ und digeriert die Schmelze mit H_2SO_4. Aus der Lsg. kristallisiert die Hauptmenge des Al_2O_3 als Alaun aus. Joy. Verwendet man $KHFl_2$ und laugt die Schmelze mit W. aus, so wird Kaliumberylliumfluorid gelöst, während Kaliumaluminiumfluorid zurückbleibt. Gibbs (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **37**, 355; *J. B.* 1864, 684). — Oder man digeriert 7 T. Beryllpulver mit 13 T. $CaFl_2$ und 18 T. konz. H_2SO_4 in einer Bleischale (bei Anwendung von etwas weniger als 13 T. $CaFl_2$ wird auch Porzellan nicht merklich angegriffen), erhitzt in einem eisernen Tiegel auf Rotglut und zieht mit H_2SO_4-haltigem W. aus. Aus der Lsg. kristallisiert nach Zusatz von 1.7 T. $(NH_4)_2SO_4$ die Hauptmenge des Al_2O_3 als Alaun aus. Scheffer. — Man schmilzt 5 bis 6 Kilo eines Gemenges von 1 T. Smaragd mit 2 T. $CaFl_2$, gießt in W., pulverisiert, und verflüchtigt das SiO_2 durch Erhitzen mit H_2SO_4. Trägt man dann in W. ein, so lösen sich Be, Al und Fe, während $CaSO_4$ zurückbleibt. Alsdann konzentriert man, neutralisiert mit K_2CO_3, filtriert von ausgeschiedenem Alaun ab und läßt die Mutterlauge mehrere Tage mit NH_3 und Ammoniumkarbonat stehen. Die filtrierte Lsg. gibt dann beim Kochen unreines Ammoniumberylliumkarbonat. Dasselbe wird in HNO_3 gelöst, das Fe mit $K_4Fe(CN)_6$ gefällt, und das Filtrat nach Fällung mit NH_3 mehrere Tage stehen gelassen, wobei das $Al(OH)_3$ in Ammoniumkarbonat unl. wird. Alsdann löst man in Ammoniumkarbonat, filtriert und fällt durch Kochen $Be(OH)_2$. Lebeau (*Compt. rend.* **121**, 641; *J. B.* 1895, 751; *Ann. Chim. Phys.* [7] **16**, (1899) 463). — Grobgepulverter Beryll wird mit der sechsfachen Menge $(NH_4)HFl_2$ zehn bis zwölf Stunden lang in einer Eisenschale erhitzt, das $BeFl_2$ mit h. W. ausgekocht und aus der Lsg. des erhitzten Rückstandes mittels H_2S und (nicht überschüssigem!) NH_3 das Fe ausgefällt. Der Rest desselben wird entfernt durch Eindampfen, Aufnehmen des Rückstandes mit H_2SO_4, abermaliges Eindampfen und Erhitzen bis zur beginnenden Zers. des $FeSO_4$. Nach dem Auflösen in W. und Oxydieren mit HNO_3 gießt man unter Rühren in eine Lsg. von überschüssigem, saurem Ammoniumkarbonat, worauf sich beim Stehen die Hauptmenge des Fe ausscheidet. Den Rest fällt man nach Zusatz von etwas Bleiacetat oder $HgCl_2$ mittels $(NH_4)_2S$. Gibson (*J. Chem. Soc.* **63**, 909; *J. B.* 1893, 474).

b) *Leukophan.* — Leukophan wird fein gepulvert mit W. zu einem dicken Brei angerührt und mit konz. H_2SO_4 versetzt, wobei HFl entweicht; nach dem Abrauchen der Hauptmenge der H_2SO_4 wird das Verfahren nochmals wiederholt. Kocht man alsdann mit W. aus, so bleibt SiO_2 und die Hauptmenge des $CaSO_4$ zurück, während außer Be noch Al, Fe, Ca, Mn, Cu, Zn, Na in Lsg. gehen. Das weitere Verf. ist ähnlich dem oben beschriebenen: Die Lsg. wird in eine solche von überschüssigem Ammoniumkarbonat eingetropft, mit überschüssigem NH_3 versetzt und nach zehn Tagen filtriert. Der gewaschene und geglühte Rückstand enthält noch Al und Fe, zu deren Entfernung man in HCl löst, mit einer zur völligen Lsg. ungenügenden Menge von Ammoniumkarbonat digeriert, nach zehn Tagen filtriert und das $Be(OH)_2$ durch Einleiten eines starken Dampfstromes fast völlig ausfällt. Wird dies Verfahren viermal wiederholt, so ist der Gehalt an Fe fast völlig beseitigt. Krüss u. Morath (*Ber.* **23**, (1890) 727; *Ann.* **260**, (1890) 161).

c) *Reinigung.* I. *Von Al_2O_3 und Fe_2O_3.* — 1. Hat man, wie oben beschrieben, die Isolierung mittels Ammoniumkarbonat ausgeführt, so gießt man die noch aluminiumhaltige Lsg. in einen Ueberschuß von w. konz. Ammoniumkarbonat, läßt die Mischung eine Woche lang unter öfterem Umschütteln bei Luftabschluß stehen und filtriert dann. Bei längerem

Stehen würde sich ein Teil des $Be(OH)_2$ wieder abscheiden. Ein Teil des Al_2O_3 geht jedoch gleichfalls mit in Lösung JOY. WEEREN. Auch kann man das Gemisch von $Be(OH)_2$ und $Al(OH)_3$ mit NH_3 fällen und den noch feuchten Nd. mit wss. Ammoniumkarbonat stehen lassen, BERZELIUS, doch löst sich das so gefällte $Be(OH)_2$ weniger gut. JOY, SCHEFFER. Digeriert man den feuchten Nd. mit einer genügenden Menge Ammoniumkarbonat, so löst sich das $Be(OH)_2$ vollständig, jedoch gleichzeitig mit etwas $Al(OH)_3$; ist der Gehalt an $Al(OH)_3$ größer, so trübt sich die Lsg. nach 6 bis 12 Stunden. Man säuert die Lsg. in Ammoniumkarbonat mit HCl an, vertreibt das CO_2 vollständig, fällt mit NH_3 und behandelt den Nd. jetzt mit einer zum vollständigen Lösen ungenügenden Menge Ammoniumkarbonat, wobei sämtliches $Al(OH)_3$ und etwas $Be(OH)_2$ ungelöst bleibt. HOFMEISTER (*J. prakt. Chem.* **76**, 1; *J. B.* **1859**, 675). Vermischt man die Lsg. in Ammoniumkarbonat mit wenig freiem NH_3 bis zur B. eines schwachen Nd., so gehen die fremden Oxyde sämtlich in diesen über. TOCZYNSKI (*Bull. soc. chim.* [2] **16**, 254; *J. B.* **1871**, 286). Fällt man das $Be(OH)_2$ durch Kochen der Lsg. in Ammoniumkarbonat, so kann ein Teil sich in dem entstehenden Ammoniumsalz wieder auflösen, weshalb man nach dem Kochen noch NH_3 hinzufügen muß. VAUQUELIN. — Zur Reinigung des nach HART (vgl. oben, a, 1) dargestellten $BeCO_3$ wird dasselbe in Sulfat verwandelt, dieses zweimal aus W. umkristallisiert, mit NH_3 gefällt und der Nd. ausgewaschen. Derselbe wird sodann bei Ggw. von verd. NH_3 mit CO_2 fast gesättigt, abermals mit etwas NH_3 in der Wärme digeriert und alsdann das abgeschiedene $Al(OH)_3$ abfiltriert. Ein auf Zusatz von $(NH_4)_2S$ ausfallender schwarzer Nd., der aus ZnS und FeS besteht, wird nach einigen Tagen entfernt und aus der Lsg. durch Kochen unter beständigem Rühren basisches Karbonat gefällt; dieses wird zur völligen Reinigung nochmals in gleicher Weise behandelt. PARSONS (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 721; *Z. anorg. Chem.* **40**, 400; *C.-B.* **1904**, II, 820).

2. Die Unlöslichkeit des $Be(OH)_2$ in Aethylamin läßt sich zur Trennung desselben von $Al(OH)_3$ benutzen. RENZ (*Ber.* **36**, (1903) 2753).

3. Man kocht das Gemenge von $Al(OH)_3$ und $Be(OH)_2$ mit wss. NH_4Cl unter Ersatz des verdunstenden W., so lange noch NH_3 entweicht. Hierbei löst sich $Be(OH)_2$ als $BeCl_2$ und läßt sich aus dem Filtrat durch NH_3, besser durch $(NH_4)_2S$ fällen. BERZELIUS. WEEREN vermischt die Lsg. beider Elemente zuerst mit NH_4Cl, darauf mit NH_3. Nach HOFMEISTER und nach HART geht auch $Al(OH)_3$ in Lsg., nach WEEREN ist dies nicht der Fall.

4. Man löst das Gemisch in KOH, beseitigt ungelöst gebliebenes $Fe(OH)_3$ und kocht die mit W. stark verd. Lsg. bis zur Fällung des $Be(OH)_2$. GMELIN. Die Fällung ist unvollständig. WEEREN, JOY. — 5. Man behandelt das Gemenge der Hydroxyde mit wss. Na_2CO_3 und CO_2, oder mit wss. $NaHCO_3$, so daß auf 1 Mol. BeO gerade 1 Mol. Na_2O vorhanden ist. Das $Be(OH)_2$ geht hierbei in Lsg., während die anderen Hydroxyde zurückbleiben. Auch kann man umgekehrt aus einer alkal. Lsg. der Hydroxyde durch Einleiten von CO_2 zuerst die Gesamtmenge des $Al(OH)_3$ fällen, so daß dieselbe nur noch $Be(OH)_2$ enthält. BRAN u. VAN OORDT *D. R.-P.* 175452 (1905); *C.-B.* **1906**, II, 1370).

6. Man löst das Gemisch der Hydroxyde in verd. H_2SO_4, versetzt mit NH_3 bis zur beginnenden B. eines bleibenden Nd., kocht mehrere Stunden lang mit Zn und läßt in Berührung mit überschüssigem Zn 24 Stunden lang stehen. Hierdurch wird das Al vollständig als basisches Sulfat gefällt; das in Lsg. gebliebene Be wird nach dem Ausfällen des Zn mit H_2S unter Zusatz von Natriumacetat durch NH_3 gefällt. DEBRAY. SCHEFFER beseitigt einen Teil des in Lsg. gegangenen Zn durch Zusatz von K_2SO_4 und Auskristallisieren.

7. Schmilzt man das BeO mit K_2SO_4, Zuckerkohle und Na_2CO_3 bei dunkler Rotglut mehrere Stunden, so geht alles als Verunreinigung vorhandene Al_2O_3 in Chrysoberyll, vgl. S. 515, über. Da dieser in H_2SO_4 unl., das BeO aber löslich ist, so ist die mit H_2SO_4 erhaltene Lsg. der Schmelze frei von Aluminium. HAUTEFEUILLE u. PERREY (*Compt. rend.* **106**, 487; *J. B.* **1888**, 556).

8. Das nach VAN OORDT (*D. R.-P.* 165488 (1903); *C.-B.* **1906**, I, 108), künstlich gealterte $Be(OH)_2$ (vgl. S. 528), welches weder in Säuren, noch in Alkalien wesentlich löslich ist, kann durch Extraktion mit ersteren von Fe, mit letzteren von Al gereinigt werden. VAN OORDT.

9. Man verwandelt das Berylliumsalz in Acetat, behandelt dies mit Eisessig und extrahiert die Lsg. mit $CHCl_3$, wobei man das reine „basische" Berylliumacetat (vgl. S. 544) erhält. Die Nachbehandlung mit Eisessig dient dazu, das zuerst entstehende, in $CHCl_3$ unl. Acetat in eine lösliche Form überzuführen. VAN OORDT (*D. R.-P.* 155466 (1903); *C.-B.* **1904**, II, 1354); auch HABER u. VAN OORDT (*Z. anorg. Chem.* **40**, 465; *C.-B.* **1904**, II, 688).

10. $AlCl_3,6H_2O$ ist in einem Gemisch von konz. HCl, die mit wasserfreiem, mit HCl gesättigtem Ae. versetzt ist, unl., während sich $BeCl_2$ darin leicht löst. HAVENS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 4, 111; *J. B.* **1897**, 806).

Die Trennungsmethode von BERTHIER, darauf beruhend, daß eine Lsg. von $Be(OH)_2$ und $Al(OH)_3$ in wss. SO_2 beim Kochen einen Nd. von $Al(OH)_3$, nicht aber von $Be(OH)_2$ gibt, ist nicht anwendbar, da der Nd. auch große Mengen von $Be(OH)_2$ enthält. BÖTTINGER (*Ann.* **51**, (1844) 397), WEEREN, DEBRAY, JOY. Auch $BaCO_3$ und $Na_2S_2O_3$ sind zur Trennung nicht zu benutzen, JOY. Vgl. jedoch „*Analytisches*" (S. 525), woselbst noch andere, wichtige Methoden.

II. *Von anderen Verunreinigungen.* — *SiO_2* kann man aus Beryll zum größten Teil im elektrischen Ofen verflüchtigen. LEBEAU. — Zur Reinigung von *seltenen Erden* löst man BeO in HCl, neutralisiert mit NH_3, versetzt mit einem Ueberschuß von $(NH_4)_2C_2O_4$ und sodann mit soviel verd. HCl, daß sich der entstandene, flockige Nd. von BeC_2O_4 gerade löst. Die Oxalate der seltenen Erden bleiben dabei fast völlig ungelöst zurück. Will man auch die letzten Spuren entfernen, so tropft man die so erhaltene Lsg. in eine Lsg. von Ammoniumkarbonat, welche NH_3 und Ammoniumoxalat in großem Ueberschuß enthält. Das Filtrat wird dann durch Einleiten von Wasserdampf zersetzt, wobei basisches Berylliumkarbonat ausfällt. KRÜSS u. MORAHT (*Ann.* **262**, (1891) 43). — Scheinbar reines BeO besitzt die Eigenschaft, sich trotz Abwesenheit von Fe in konz. HCl mit grünlichgelber Farbe zu lösen. Diese Färbung wird durch eine Beimengung verursacht, die folgendermaßen beseitigt werden kann: Die Lsg. von $Be(OH)_2$ in NH_3 enthaltendem Ammoniumkarbonat wird mit einem Ueberschuß von $(NH_4)_2S$ versetzt und unter Luftabschluß 24 Stunden stehen gelassen; darauf wird sie langsam auf 90° erwärmt und schnell filtriert. Während dieses Prozesses scheidet sich die Verunreinigung in Form schwarzer Flöckchen aus. Aus dem Filtrat wird durch Einleiten eines Dampfstromes basisches Berylliumkarbonat gefällt. KRÜSS u. MORAHT (*Ann.* **262**, (1891) 46).

D. Darstellung des Metalls. a) *Durch Reduktion mittels H oder Metallen.* — 1. Man erhitzt BeO in einer dünnen Röhre aus CaO auf dem Knallgasgebläse unter lebhaftem Ueberleiten von Wasserstoff. WARREN (*Chem. N.* **70**, 102; *J. B.* **1894**, 592). — 2. Man füllt einen Platintiegel schichtenweise mit $BeCl_2$ und plattgedrückten Kugeln von K, bindet den Deckel fest auf und erhitzt. Die Rk. erfolgt unter so heftiger Wärmeentwicklung, daß der Tiegel weißglühend wird. Nach dem Erkalten sammelt, wäscht und trocknet man das als schwarzgraues Pulver abgeschiedene Beryllium. WÖHLER (*Pogg.* **13**, (1828) 577). BUSSY (*J. Chim. méd.* 4, (1828) 455; *Schw.* **54**, (1828) 241). REYNOLDS (*Phil. Mag.* [5] 3, 38; *C.-B.* **1877**, 210) verfährt in gleicher Weise, jedoch unter Anwendung von Na; er erhitzt nicht bis zum Schmelzen der Mischung, beseitigt nach dem Schmelzen die mit dem Pt in Berührung geratenen Anteile, in welchen schon DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, 5; *J. B.* **1855**, 356) Pt vermutet hatte, und schmilzt den Rest unter einer Decke von NaCl in einem Kalktiegel zusammen, wobei das Metall

unter erheblichem Verlust in regulinischer Form erhalten wird. — 3. Ein Cylinder aus weichem Fe mit 3 cm dicken Wänden ist durch einen eisernen Schraubdeckel luftdicht verschließbar. In diesen Cylinder gießt man geschmolzenes $BeCl_2$, legt etwas mehr als die äq. Menge Na in Form eines cylindrischen Stückes darauf, verschließt und erhitzt auf Rotglut, jedoch nicht auf anhaltende Weißglut, da sich sonst eine Legierung von Fe und Be bilden würde. Man erhält so eine Schmelze von NaCl, in deren oberen Teil sich metallisches Be als Gewebe von Kristallen findet. So dargestellt enthielt es 87.09 % Be, 9.84 % BeO, 0.99 % SiO_2 und 2.08 % Fe. NILSON u. PETTERSSON (*Ber.* **11**, (1878) 381, 906).

4. Man bringt in ein Glasrohr zwei oder mehr aus Al_2O_3 und CaO gefertigte und stark geglühte Schiffchen, deren erstes mit $BeCl_2$, die übrigen mit Na gefüllt sind. Schon vorher ist die Luft in dem Rohr durch H verdrängt worden; nunmehr erhitzt man unter fortwährendem Durchleiten von H zuerst das Na, bis das anhaftende Petroleum entfernt ist, darauf das $BeCl_2$, bis seine Dämpfe über das Na streichen. Hierbei bläht sich das Na auf, bedeckt sich mit Kristallspitzen, welche vielleicht aus einer Legierung von Na und Be bestehen, erhitzt sich auf Rotglut und wird bei weiterem Zuleiten des Dampfes von $BeCl_2$, indem die Kristallspitzen verschwinden, wieder glänzend und weißglühend. Nach Beendigung der Rk. findet man in dem Schiffchen statt des Na eine das vier- bis fünffache Vol. betragende M., welche aus NaCl mit Blättern und Kugeln von Be besteht. Diese schmilzt man unter Zusatz von NaCl in einem Tiegel zusammen. DEBRAY. NILSON u. PETTERSSON, erhielten nach dieser Methode nur pulveriges, stark mit Si und Al verunreinigtes Metall, scheinen aber Schiffchen aus Porzellan oder Pt verwendet zu haben. — DAVY (*Gilb.* 37, (1811) 186) leitete Kaliumdampf über in einem Platinrohr befindliches, auf Weißglut erhitztes BeO; er erhielt dabei ein Gemenge von KOH, BeO und dunklen, metallischen Teilen, welche sich beim Erhitzen an der Luft in ein Oxyd verwandelten und mit W. Entw. von H gaben.

5. Man erhitzt 13.4 g getrocknetes $2KFl,BeFl_2$ mit 3.8 g Na in einem mit NaCl ausgekleideten Eisentiegel 28 bis 29 Minuten im PERROT'schen Ofen auf mittlere Rotglut; erhitzt man länger, so enthält das Prod. Fe, erhitzt man weniger lange, so enthält es BeO. Das entstehende Prod. besteht, nach dem Ausziehen mit W., teilweise aus hexagonalen Kristallen von Be, teilweise aus pulverförmigem Be. KRÜSS u. MORAHT (*Ber.* **23**, (1890) 731; *Ann.* **260**, (1890) 190). Schon von BERZELIUS vorgeschlagen.

6. Mg reduziert beim Erhitzen BeO zu Be, jedoch nur unvollkommen; die Rk. verläuft ruhig, die Färbung wird dabei dunkel und es erfolgt schwaches, aber deutlich sichtbares Erglühen. WINKLER (*Ber.* **23**, (1890) 120). Bei Anwendung von viel Mg ist die Reduktion weitgehend; das entstandene Be kann durch langes Kochen mit wss. NH_4Cl von Mg und MgO befreit werden, doch nimmt es während der Reduktion viel Si aus den Tiegelwandungen auf. KRÜSS u. MORAHT (*Ber.* **23**, (1890) 730; *Ann.* **260**, (1890) 187).

7. Kann auch nach dem Thermitverfahren dargestellt werden, wenn man der Mischung Chlorat oder Perchlorat zusetzt. KÜHNE (*D. R.-P.* 179403 (1904); *C.-B.* **1907**, I, 1474).

b) *Auf elektrolytischem Wege.* — 1. Man elektrolysiert $BeBr_2$ mittels eines Stromes von 12 Volt und 8 Amp. WARREN (*Chem. N.* 72, 310; *J. B.* **1895**, 750). Die Möglichkeit dieser Darstellungsmethode bestreitet LEBEAU, da die Halogenide des Be den elektrischen Strom in reinem Zustande nicht leiten. LEBEAU (*Compt. rend.* **126**, 744; *C.-B.* **1898**, I, 897; *Ann. Chim. Phys.* [7] **16**, (1899) 495) verwendet bei starkem Strom das bei 350° schmelzende $2NaFl,BeFl_2$, bei schwachem Strom das bei schwacher Rotglut schmelzende $NaFl,BeFl_2$ und elektrolysiert im Nickeltiegel, welcher als negativer Pol dient, mit einem Graphitstab als positivem Pol, bei schwacher Rotglut. Das Metall wird mit W. aus der Schmelze isoliert. LEBEAU. — 2. Man erhitzt Berylliumverbindungen, wie BeO oder Chrysoberyll mittels des elektrischen Stromes auf Weißglut, unter Zugabe einer Fluorverbindung, wie $CaFl_2$, und einer Halogenver-

bindung der Alkalien oder Erdalkalien. LIEBMANN (*D. R.-P.* 101326 (1898); *C.-B.* **1899**, I, 1096). Durch Zugabe von Cu, Ag oder Zn, oder reduzierbarer Verbindung derselben stellt man auch vorteilhaft zuerst eine Legierung mit diesen Metallen dar, aus welcher dann durch fortgesetzte Anreicherung und Entfernung des zugesetzten Metalles Be gewonnen wird. LIEBMANN (*D. R.-P.* 104632 (1898); *C.-B.* **1899**, II, 1073). — 3. Man elektrolysiert eine Mischung von $BeCl_2$ mit Alkalichlorid oder $BaCl_2$ und NH_4Cl bei einer möglichst wenig über dem Schmp. dieser Mischung liegenden Temp. BORCHERS (*Z. Elektrochem.* **2**, 39; *J. B.* **1895**, 750). — 4. Nach dem Verfahren von GRÄTZEL (*D. R.-P.* 58600 (1890); *Ber.* **25**, (1892) Ref. 225) zur Darst. von Aluminium (vgl. daselbst). — BECQUEREL erhielt bei der Elektrolyse einer $FeCl_2$-haltigen konz. Lsg. von $BeCl_2$ glänzende, stahlgraue Kristallblättchen. — Durch Elektrolyse einer konz. Lsg. von $BeCl_2$ mit Quecksilberelektrode erhält man kein Berylliumamalgam. NILSON u. PETTERSSON.

E. Physikalische Eigenschaften. — Nach a, 2) dunkelgraues Pulver, das unter dem Polierstahl dunklen Metallglanz annimmt. WÖHLER. D. 2.0 bis 2.13. REYNOLDS. Nach a, 4) weißes Metall von D. 2.1, welches bei weniger hoher Temp. als Ag schmilzt, sich schmieden und in der Kälte zu Blech aushämmern läßt. DEBRAY. Nach a, 3) meistens mkr., zuweilen mit freiem Auge erkennbare prismatische Kristalle oder Aggregate von der Farbe und dem Glanze des Stahles; auch geschmolzene Kugeln von 2 mm Durchmesser. D. des rohen Metalls 1.91, woraus sich die $D.^0$ des reinen zu 1.64 berechnen soll. NILSON u. PETTERSSON. Nach b, 1) stark metallisch glänzende Kristalle von hexagonalem Umriß. $D.^{15}$ 1.73. LEBEAU, $D.^{20}_{20}$ 1.85. HUMPIDGE. D. 2.1. Läßt sich hämmern, schmieden, walzen und sehr gut polieren. Seine elektrische Leitfähigkeit kommt der des Ag gleich. (Ref. nach *Eng. and. Min. J.* **61**, 162; *Chem. Ztg.* **20**, Rep. 82; *J. B.* **1896**, 517). — Verflüchtigt sich bei Atmosphärendruck ohne vorher zu schmelzen. POLLOCK (*J. Chem. Soc.* **85**, 603; *C.-B.* **1904**, I, 1593).

Spezifische Wärme: 0.642. REYNOLDS. Spez. Wärme unter Berücksichtigung der spez. Wärme der Verunreinigungen, berechnet für reines Metall:

bei Temp.:	0 bis 46.3	0 bis 99.97	0 bis 214.0	0 bis 299.5
Spez. Wärme:	0.3950 bis 0.4005	0.4242	0.4750	0.5055

NILSON u. PETTERSSON (*Ber.* **13**, (1880) 1454). REYNOLDS (*Chem. N.* **42**, 273; *J. B.* **1880**, 289) vermutet als Ursache des verschiedenen Resultats der Bestimmungen der spez. Wärme, daß sein Präparat amorph, dasjenige von NILSON u. PETTERSSON aber kristallisiert war. — Spez. Wärme eines Präparates, welches 4.71 % BeO und 1.32 % Fe, sowie Spuren von Si enthielt: 0.4316: hieraus berechnet sich die spez. Wärme des reinen Metalls zu 0.4453. HUMPIDGE (*Proc. Roy. Soc.* **35**, 137; *Chem. N.* **47**, 181; *J. B.* **1883**, 35). Spez. Wärme eines Metalls, welches 99 % Be, 0.43 % BeO und 0.57 % Fe enthielt, unter Berücksichtigung des durch diese Verunreinigungen hervorgebrachten Fehlers berechnet auf 100 %iges Beryllium:

bei Temp.:	0	100	200	300	400	500°
Spez. Wärme:	0.3756	0.4702	0.5420	0.5910	0.6172	0.6206

HUMPIDGE (*Proc. Roy. Soc.* **39**, 1; *J. B.* **1886**, 44). — Spez. Wärme zwischen 100 und 117°: 0.2898. TANATAR (*J. russ. phys. Ges.* **38**, 850; *C.-B.* **1906**, II, 1807).

F. Chemisches Verhalten. — Fein verteiltes Be verändert sich bei gewöhnlicher Temp. nicht an trockener Luft. WÖHLER, LEBEAU. Bei Glühtemperatur verbrennt es an der Luft mit lebhafter Feuererscheinung von BeO. WÖHLER. Dichtes Be entzündet sich beim Erhitzen in O nicht, sondern bedeckt sich mit einer dünnen Schicht von BeO, ohne sich weiter zu verändern. DEBRAY. Das nach NILSON u. PETTERSSON erhaltene Metall wird auch bei Rotglut nicht von O angegriffen. Das nach LEBEAU dargestellte verbrennt beim Erhitzen in O mit großem Glanz, doch ist die Entzündungstemperatur von der Feinheit der Verteilung abhängig; beim Einstreuen in die Bunsenflamme gibt es glänzende Funken. LEBEAU. — Es

verändert sich weder in k. noch in sd. Wasser, WÖHLER, NILSON u. PETTERSSON, REYNOLDS, auch nicht in Wasserdampf bei heller Rotglut. DEBRAY. — Fl, Cl, Br geben unter Erglühen die entsprechenden Verbb., J greift etwas schwieriger an. — Gasförmige Halogenwasserstoffsäuren reagieren in der Hitze unter Glüherscheinung. LEBEAU. Gasförmige HCl reagiert bereits bei schwachem Erwärmen. Verd. wss. HCl oder H_2SO_4 sowie KOH, nicht aber NH_3 lösen das Be leicht unter Entwicklung von Wasserstoff. WÖHLER, DEBRAY, NILSON u. PETTERSSON, LEBEAU, REYNOLDS. Konz. H_2SO_4 löst leicht, wobei sie sehr leicht zu SO_2 reduziert wird. LEBEAU. Das nach WÖHLER dargestellte Be löst sich in k. verd. HNO_3, dasjenige von DEBRAY löst sich schwierig in sd. konz. HNO_3, dasjenige von LEBEAU wird von konz. HNO_3 nur oberflächlich angegriffen. — $SiCl_4$ zeigt nach 35-stündigem Erhitzen teilweise Umsetzung zu $BeCl_2$ und Si. RAUTER (*Ann.* **270**, 236; *J. B.* **1892**, 644).

G. Wertigkeit und Atomgewicht. a) *Wertigkeit.* — Das Be ist wahrscheinlich zweiwertig, doch wurde es häufig als dreiwertig betrachtet. Neuerdings, vgl. S. 523, Abs. 2, macht sich sogar eine Stimme für die Vierwertigkeit geltend. — *Für die Zweiwertigkeit* spricht besonders die Dampfdichte des Chlorides; diese lieferte bei 1080 bis 1502° zwischen 2.75 und 3.0 schwankende Zahlen, während die Formel $BeCl_2$ theor. den Wert 2.770 beansprucht. NILSON u. PETTERSSON (*Ber.* **17**, 987; *Compt. rend.* **98**, 988; *J. B.* **1884**, 61; *J. prakt. Chem.* [2] **33**, 1; *J. B.* **1886**, 59). Einen ähnlichen Wert, nämlich 2.724, fand HUMPIDGE (*Proc. Roy. Soc.* **38**, 188; *Chem. N.* **51**, 121; *Proc. Roy. Soc.* **39**, 1; *J. B.* **1886**, 46); hiermit stimmt überein die von HUMPIDGE zu 6.336 bestimmte Dampfdichte des $BeBr_2$, theor. 5.84. Analyse und Dampfdichte des Berylliumacetylacetonats entspricht der Formel $Be(C_5H_7O_2)_2$. COMBES (*Compt. rend.* **119**, 1221; *J. B.* **1894**, 565). Ebenso führte die Dampfdichtebestimmung der Verb. $Be_4O(CH_3CO_2)_6$ (vgl. S. 544) zu Werten, welche sich nur mit der Zweiwertigkeit des Be erklären lassen. URBAIN u. LACOMBE (*Compt. rend.* **133**, (1901) 874). Auch die Existenz des Pikrates, $Be(C_6H_2O_7N_3)_2,3H_2O$, dessen Mol.-Gew. nach der Gefrierpunktsmethode in Acetophenon bestimmt wurde, spricht für die Zweiwertigkeit. GLASSMANN (*Ber.* **40**, (1907) 3059). Ebenso führten die Mol.-Gew.-Best. des $BeCl_2$ in sd. Pyridin zu dem Wert 77.84 bzw. 81.20; ber. für $BeCl_2$: 79.77; für $BeCl_3$: 119.62. ROSENHEIM u. WOGE (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 310). Auf die Zweiwertigkeit wurde ferner geschlossen aus der relativen Lage des Schmp. des $BeCl_2$ und $BeBr_2$, CARNELLEY (*Phil. Mag.* [5] **8**, 305, 368, 461; *J. B.* **1879**, 18); aus dem Molekularvolumen des BeO, demjenigen des $BeSO_4$ und der Molekularwärme des BeO. BRAUNER (*Ber.* **14**, (1881) 53); aus der D. der verd. Lsg. des $BeCl_2$, MENDELEJEFF (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 650); aus dem Spektrum der gesättigten Chloridlösung. HARTLEY (*Chem. N.* **47**, 201; *J. Chem. Soc.* **43**, 316; *C.-B.* **1883**, 380; vgl. auch *Chem. N.* **49**, 171; *Proc. Roy. Soc.* **36**, 462; *J. B.* **1884**, 49); aus der Stellung im periodischen System. L. MEYER (*Ber.* **11**, (1878) 576); BRAUNER (*Ber.* **11**, (1878) 872), gegen NILSON u. PETTERSSON (*Ber.* **11**, (1878) 906). — *Für die Dreiwertigkeit* spricht die große chemische Aehnlichkeit mit dem Al und den mit diesem verwandten Elementen, vgl. besonders WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **25**, 71; *C.-B.* **1902**, II, 361); die Aehnlichkeit des physiologischen Verhaltens der Salze des Be mit denjenigen des Al; BLAKE (*Chem. N.* **45**, 111; *J. B.* **1882**, 15); die Tatsache, daß Berylliumcarbid mit W. Methan gibt, wahrscheinlich also die Zus. Be_4C_3 (analog Al_4C_3) besitzt. LEBEAU (*Compt. rend.* **121**, 496; *J. B.* **1895**, 753). Wichtige Argumente für die Dreiwertigkeit glaubten manche Forscher in den Werten für die spez. Wärme des metallischen Be (vgl. S. 521) zu finden. Aber erstens weichen die für die spez. Wärme

gefundenen Daten sehr voneinander ab, vielleicht wegen der verschiedenen Reinheit des Materials, zweitens ist dieselbe besonders stark von der Temp. abhängig und drittens zeigen die Elemente mit niedrigem At.-Gew. so große Abweichungen von der DULONG-PETIT'schen Regel, daß sich daraus vielleicht überhaupt keine sicheren Schlüsse auf das At.-Gew. des Be ziehen lassen. Diskussion über den Wert der spez. Wärme zur Beurteilung des At.-Gew. des Be: HUMPIDGE (*Proc. Roy. Soc.* **35**, 137; *Chem. N.* **47**, 181; *Proc. Roy. Soc.* **35**, 358; *Chem. N.* **47**, 297; *J. B.* **1883**, 36); REYNOLDS (*Proc. Roy. Soc.* **35**, 248; *Chem. N.* **47**, 251; **48**, 9; *J. B.* **1883**, 36). — Zur Diskussion darüber, ob das Be zwei- oder dreiwertig ist: HUMPIDGE (*Chem. N.* **42**, 261; *J. B.* **1880**, 290); LOTHAR MEYER (*Ber.* **13**, (1880) 1780). NILSON u. PETTERSSON (*Wied. Ann.* **4**, (1878) 554). — Aus den Dampfspannungen der wss. Lsgg. von Salzen des Be vermochte TAMMANN (*Mém. Acad. Pétersb.* [7] **35**, Nr. 9; *J. B.* **1888**, 186) keine Schlüsse auf das Mol.-Gew. zu ziehen.

Aus der Dampfdichtebestimmung organischer Verbb. des Be glaubt TANATAR (*J. russ. phys. Ges.* **36**, 82; *C.-B.* **1904**, I, 1192) auf die *Vierwertigkeit* des Be und das At.-Gew. 18.2 schließen zu können. Desgl. aus der Atomwärme, welche bei Annahme vierwertigen Be normal wäre. TANATAR (*J. russ. phys. Ges.* **38**, 850; *C.-B.* **1906**, II, 1807). Dagegen: GLASSMANN (*Chem. Ztg.* **31**, 8; *C.-B.* **1907**, II, 707).

b) *Atomgewicht.* — Wert der Internat. Atomgew.-Kommission, 1909: 9.1. — BERZELIUS (*Schw.* **15**, (1815) 296) bestimmte das SO_3 im $BeSO_4$ mittels BaO und fand 9.807 bzw. 9.665. — Durch Ermittelung des Verhältnisses von BeO zu SO_3 fand AWDEJEW (*Pogg.* **56**, (1842) 101) den Wert 9.42. Seine Analysen von $BeCl_2$ ergaben, je nachdem man das Verhältnis von AgCl zu $BeCl_2$, (a) oder dasjenige von $BeCl_2$ zu BeO (b) zugrunde legt, für a) 9.86 im Mittel von drei übereinstimmenden Versuchen, für b) 8.52 und 9.36. — Aus dem Verhältnis von BeO : SO_3 fand WEEREN (*Pogg.* **92**, (1854) 91) den Wert 9.25, KLATZO (*J. prakt. Chem.* **106**, (1869) 227) den Wert 9.18. — Aus Verbrennungen von Berylliumoxalat fand DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, 5; *J. B.* **1855**, 356) den Wert 9.22 bis 9.42. — Aus der Verbrennung des Metalls zu BeO fanden NILSON u. PETTERSSON die Zahl 9.139. Durch Verglühen von $BeSO_4,4H_2O$ zu BeO fanden dieselben (*Ber.* **13**, (1880) 1451) im Mittel von acht Bestimmungen die Zahl 9.104. — Durch Ueberführung von sehr reinem $BeSO_4,4H_2O$ in BeO fanden KRÜSS u. MORATH im Mittel von 16 Bestimmungen 9.054 (O = 16), mit Abweichungen von + 0.030 und — 0.028 im Maximum (*Ann.* **262**, (1891) 59; *Ber.* **23**, (1890) 2552). Durch Analyse von $BeSO_4,4H_2O$ ausgeführte Bestimmungen des At.-Gew. sind nach PARSONS (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 721; *Z. anorg. Chem.* **40**, 400; *C.-B.* **1904**, II, 820; *Z. anorg. Chem.* **46**, 215; *C.-B.* **1905**, II, 956) wegen des nicht ganz konstanten Wassergehaltes unzuverlässig. Derselbe führte Berylliumacetonylacetonat und basisches Berylliumacetat durch Behandeln mit HNO_3 und Erhitzen des Nitrats in BeO über und fand nach ersterer Methode das At.-Gew. 9.113 ± 0.0059 (im Mittel von sieben Best.), nach letzterer 9.113 ± 0.0033 (im Mittel von neun Best.) (O = 16, H = 1.008, C = 12.01). Demnach ist das At.-Gew. 9.113 ± 0.0043.

Aus rechnerischen Gründen nimmt WETHERELL (*Chem. N.* **91**, 25; *C.-B.* **1905**, I, 500) an, daß das Be das At.-Gew. 8 habe, jedoch stets mit einem „Begleiter" vergesellschaftet sei. — POLLOK (*J. Chem. Soc.* **85**, (1904) 1630; *C.-B.* **1905**, I, 555), glaubte durch verschiedenartige Fraktionierungen aus Berylliumverbindungen ein Element mit wesentlich höherem At.-Gew. isoliert zu haben, dessen sonstige Eigenschaften dem Be ähnlich wären. Nach PARSONS (*Chem. N.* **91**, 92; *C.-B.* **1905**, I, 995; *J. Am. Chem. Soc.* **27**, 233) sind POLLOK's Untersuchungen unrichtig.

H. Allgemeines über die Verbindungen des Berylliums. a) *Verbindungsformen.* — Das Be tritt einerseits als Kation, andererseits in Komplexen wie BeO_2'' oder $HBeO_2'$ als Anion auf. Es bildet typisch komplexe Verbb. mit organischen Säuren, wie Weinsäure, Aepfelsäure usw., und seine Salzlösungen zeichnen sich durch das Vermögen aus, erhebliche Mengen von $Be(OH)_2$ aufzulösen, woraus gleichfalls die Tendenz zur Komplexbildung ersichtlich ist. Vor den anderen Elementen der zweiten Gruppe zeichnet sich das Be durch die sehr erhebliche Hydrolyse seiner Verbb. in wss. Lsg. aus. Vgl. c).

b) *Spektrum.* — $BeCl_2$ zeigt weder im Funken- noch im Flammenspektrum besonders charakteristische Linien. BUNSEN (*Z. anal. Chem.* **15**, (1876) 92). Ueber das Spektrum der konz. Lsg. von $BeCl_2$ vgl. HARTLEY (*Chem. N.* **47**, 181; *J. Chem. Soc.* **43**, 316; *C.-B.* **1883**, 380; vgl. auch *J. B.* **1887**, 346). Ueber das Bandenspektrum des $BeCl_2$: OLMSTED (*Z. wiss. Phot.* **4**, 255; *C.-B.* **1907**, I, 147).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Die Verbb. des Be sind farblos, falls nicht durch andere, gleichzeitig anwesende Elemente eine Färbung bedingt

wird. Sie sind großenteils in W. löslich und daraus kristallisierbar. Infolge der Tendenz der wss. Lsg. zur Hydrolyse (vgl. a)) scheiden die (sauer reagierenden) Lsgg. häufig basisches Salz ab. Ueber den Grad der Hydrolyse von Salzen wie $BeCl_2$ in wss. Lsg.: Ley (*Z. physik. Chem.* **30**, 193; *J. B.* **1899**, 267); Bruner (*Z. physik. Chem.* **32**, 133; *C.-B.* **1900**, I, 532). Die Hydrolyse der Salze, in welchen $Be(OH)_2$ als Säure fungiert, ist sehr stark: immerhin ist sie nicht ganz vollständig. Hantzsch (*Z. anorg. Chem.* **30**, 289; *C.-B.* **1902**, I, 1192); daselbst auch Vergleich mit der Hydrolyse der Salze anderer Metallhydroxyde. Beim Glühen gehen die Salze in BeO über, falls der saure Bestandteil flüchtig ist. — Der Geschmack ist süß und herbe. — Ueber die innere Reibung der Salzlösungen und den Modul für das Aequivalent des Be: Wagner (*Z. physik. Chem.* 5, 31; *J. B.* **1890**, 140).

d) *Chemisches Verhalten.* — Aus der Lsg. der Verbb. des Be fällt $(NH_4)_2S$ (auch K_2S und Na_2S, Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, (1866) 175)) $Be(OH)_2$ unter Entw. von H_2S. — KOH und NaOH geben eine weiße, gallertartige Fällung von $Be(OH)_2$, welche im Ueberschuß des Fällungsmittels und durch Zusatz von NH_4Cl wieder fällbar ist. Die konz. alkal. Lsg. bleibt auch beim Kochen klar, die nicht zu stark verd. scheidet noch vor dem Kochen plötzlich fast das gesamte Be in Form von $Be(OH)_2$ ab, welches sich auch beim Erkalten nur zum kleinsten Teil wieder auflöst. Gmelin (*Pogg.* **50**, (1840) 175); Schaffgotsch (*Pogg.* **50**, (1840) 183). — NH_3 gibt, auch bei Ggw. von Ammoniumsalzen, einen Nd. von $Be(OH)_2$, welcher in überschüssigem NH_3 etwas l. ist. Weinsäure, in geringerem Grade auch Rohrzucker, Traubenzucker und Glycerin verhindern die Fällung durch NH_3. Toczynski (*Bull. soc. chim.* [2] **16**, 254; *J. B.* **1871**, 286). — Dimethylanilin in wss. Lsg. gibt einen weißen, im Ueberschuß des Fällungsmittels unl. Nd. (Aehnlichkeit mit Mg, Unterschied von Al). Vincent (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, 156; *C.-B.* **1880**, 279). — Wss. $Ba(OH)_2$ gibt einen Nd. von $Be(OH)_2$, welches sich im Ueberschuß des Fällungsmittels wieder löst; diese Lsg. wird durch Ammoniumverbindungen, nicht aber beim Kochen gefällt. Auch die übrigen Erdalkalihydroxyde, $Mg(OH)_2$ und $Y(OH)_3$ bewirken eine Fällung von $Be(OH)_2$. — Alkalikarbonate und -bikarbonate geben eine Fällung von basischem Berylliumkarbonat, welche sich in einem großen Ueberschuß von Alkalikarbonat wieder auflöst. Ammoniumkarbonat verhält sich ebenso, nur löst sich die Fällung in einem Ueberschuß viel leichter. Die Lsg. in Na_2CO_3 scheidet beim Kochen $Be(OH)_2$ aus, Gmelin, diejenige in Ammoniumkarbonat gibt beim Kochen (NH_4- und W. enthaltendes, Atterberg) basisches Berylliumkarbonat. Vauquelin. — $BaCO_3$ fällt beim Digerieren teilweise, beim Kochen fast quantitativ. Awdejew, Weeren. Aus der Lsg. von $Be(NO_3)_2$ wird beim Kochen mit $BaCO_3$ das Be quantitativ als basisches Salz gefällt. Ordway. Aus k. verd. Lsg. von $BeSO_4$ fällt $BaCO_3$ die Hälfte, beim Kochen das gesamte SO_3. Debray. H. Rose (*Pogg.* **83**, 143; *J. B.* **1851**, 302) beobachtete keine Fällung des Be durch $BaCO_3$, v. Kobell (*J. prakt. Chem.* **1**, (1834) 92) keine solche durch $CaCO_3$. — Na_2HPO_4 gibt einen weißen Nd.; überschüssiges $(NH_4)_2HPO_4$ erzeugt einen Nd., dessen Lsg. in HCl bei unvollständiger Neutralisation mit NH_3 und Kochen einen kristallinischen Nd. von Ammoniumberylliumphosphat abscheidet. Diese Fällung wird durch Citronensäure nicht verhindert. Rössler (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 148). — $BeCl_2$ wird durch Kochen mit $Na_2S_2O_3$ gefällt. Joy. Vgl. Quantitative Bestimmung. Ueber das Verhalten gegen SO_2 vgl. S. 519. — Die klare Mischung von Berylliumsalzen mit $K_4Fe(CN)_6$ gesteht nach einiger Zeit zu einer Gallerte. H. Rose. — Die Berylliumverbindungen werden durch Kochen mit CH_3CO_2Na gefällt. Persoz (*Chim molécul.* 388); Joy, Toczynski; eine Lsg. von $BeCl_2$ wird hierdurch nicht gefällt. Gmelin. — Alkalisuccinat gibt einen weißen Nd., Galläpfeltinktur gibt mit einigen Salzen gelbe Flocken. Vauquelin. — Keine Fällung geben K_2SO_4 (weder entsteht ein Alaun, noch fällt beim

Erhitzen im Rohr auf 180° ein unl. basisches Sulfat aus, Rössler), H_2SiFl_6, $H_2C_2O_4$, Oxalate, Tartrate oder $K_3Fe(CN)_6$. — K_2CS_3 färbt die Lsg. von $BeCl_2$ dunkler, bringt aber keine Fällung hervor. Berzelius (*Svensk. Vetensk. Akad. Handl.* **1825**, 253). — BeO färbt sich beim Glühen mit Kobaltsolution grau.

J. Analytisches. a) *Qualitatives.* — Vgl. besonders H, d). — Mikrochemisch kann man Be als $BeSO_4$ nachweisen; dieses bildet farnkrautartige, zu Sternen vereinigte Blätter. Reinsch (*Ber.* **14**, (1881) 2327). Auch als $BePtCl_6$, welches u. Mk. als achteckige Tafeln erscheint. Haushofer (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 690); *Ber.* **18**, (1885) (Ref.) 239).

b) *Quantitatives.* — Gewichtsanalytisch wird Be ausschließlich als BeO, meist nach Fällung als $Be(OH)_2$ bestimmt. Ueber die hierbei brauchbaren Methoden, gleichzeitig auch über die Trennung von anderen Elementen vgl. Reinigung, S. 517. — Speziell zur gewichtsanalytischen Trennung von Al sind, außer den S. 517 ff. angegebenen Methoden noch empfohlen worden: Schütteln mit einem Ueberschuß von Aethylamin, worin $Be(OH)_2$ völlig unl. ist. Renz (*Ber.* **36**, (1903) 2753); — Trennung mittels $Na_2S_2O_3$, welches nur Al fällt, während Be in Lsg. bleibt. Zimmermann (*Dissert. Berlin*, 1887; *Z. anal. Chem.* 27, (1888) 62); Glassmann (*Ber.* **39**, (1906) 3366); Friedheim (*Ber.* **39**, (1906) 3868); — Trennung von Al und Fe auch durch die Löslichkeit des $Be(OH)_2$ in einer 10 %igen Lsg. von $NaHCO_3$. Parsons u. Barnes (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1589; *C.-B.* **1907**, I, 67).

Titrimetrisch bestimmt man Be wie Al unter Benutzung der Rk.: $3BeSO_4 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 3Be(OH)_2 + 3K_2SO_4 + 3J_2$. Glassmann.

Elektrolytische Trennung von Fe: Classen (*Ber.* **14**, 2771; *J. B.* **1881**, 1152).

Beryllium und Wasserstoff.

Berylliumhydrid. BeH(?). — Be, dargestellt durch Reduktion von BeO mittels Mg, absorbiert beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre Wasserstoff. Winkler (*Ber.* **24**, (1891) 1966). Nach dem bei BaH_2 (S. 14) Gesagten scheint es wahrscheinlich, daß einer Verb. von Be mit H, wenn sie überhaupt existiert (das Prod. von Winkler enthielt nur 0.33 % H) eine andere Zus. zukommt.

Beryllium und Sauerstoff.

A. *Berylliumoxyd.* BeO. — Darst. vgl. S. 516 u. ff. — Leichtes, sehr voluminöses, weiches Pulver, geschmacklos, stark an der Zunge haftend. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, 5; *J. B.* 1855, 356). In Form hexagonaler Kristalle erhält man es durch heftiges Glühen von Berylliumsilikat mit überschüssigem K_2CO_3. Ebelmen (*Compt. rend.* **32**, 710; *Ann.* **80**, 211; *J. B.* **1851**, 15). In mkr. Kristallen auch durch starkes Glühen von $BeSO_4$ oder von Ammoniumberylliumkarbonat. Debray. Durch Zusammenerhitzen mit Alkalisulfiden wird es schon bei dunkler Rotglut kristallinisch. Hautefeuille u. Perrey (*Compt. rend.* **106**, 487; *J. B.* **1888**, 555). In kristallisierter Form auch durch Erhitzen von $Be_2P_2O_7$ mit einem großen Ueberschuß von K_2SO_4 auf 1400 bis 1500°; bei niedrigerer Temp. bildet sich $KBePO_4$ (vgl. S. 551). — Nach dem Auslaugen mit W. hinterbleiben sehr schöne, quarzähnliche, bipyramidale hexagonale Prismen. Isomorph mit Al_2O_3, jedoch von entgegengesetzter Doppelbrechung. Grandeau (*Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 213). — Die von Hautefeuille u. Perrey erhaltenen Kristalle bilden hexagonale Prismen, durch Flächen an den Kanten modifiziert, farblos, durchsichtig. Bei höherer Temp. zeigen die in Na_2S dargestellten etwas andere Form, als die in K_2S erhaltenen und eine dritte Form erhält man, wenn dem Alkalisulfid etwas Na_2CO_3 zugesetzt wird.

Schmilzt nicht im Sauerstoffgebläse, verdampft aber bei Weißglut leichter als MgO. Debray, Caron (*Compt. rend.* **66**, 850; *J. B.* **1868**, 978). Kann im elektrischen Ofen geschmolzen und verflüchtigt werden. Die wieder-

erstarrte M. zeigt auf ihrer Oberfläche zuweilen kleine, hexagonale Kristalle, was auf teilweise Verflüchtigung schon unterhalb des Schmp. hindeutet. Sie ist weiß, kristallinisch, ritzt Quarz leicht, aber nicht Rubin. Ihre D. nimmt durch das Schmelzen, im Gegensatz zum Al_2O_3 nur unwesentlich zu: D. von bei 400° geglühtem BeO: 3.012; D. der erstarrten Schmelze: 3.025. LEBEAU (*Compt. rend.* **123**, 818; *J. B.* **1896**, 518; *Ann. Chim. Phys.* [7] **16**, (1899) 472). — D. des kristallinischen 3.02 bis 3.06. EBELMEN. D.[14] des krist. 3.18. GRANDEAU. D. des amorphen 2.967, EKEBERG (*Svensk. Vetensk. Akad. Handl.* **1802**, 68). D.[10.5] 2.9644. KRÜSS u. MORAHT. D. 3.016, NILSON u. PETTERSSON (*Ber.* **13**, 1459; *Compt. rend.* **91**, 232; *J. B.* **1880**, 237). D. nach dem Glühen über der Alkoholflamme 3.09 bis 3.096, nach dem Glühen im Porzellanofen 3.021 bis 3.027. H. ROSE (*Pogg.* **74**, 433; *J. B.* **1847** u. **1848**, 398). — Spez. Wärme 0.2471. NILSON u. PETTERSSON. — Phosphoresziert in CROOKES'schen Röhren glänzend blau ohne Bande. CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* **32**, 206; *Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, 555; *Chem. N.* **43**, 237; *Compt. rend.* **92**, 1281; *J. B.* **1881**, 131).

Ueber Reduktion des BeO zu Metall vgl. S. 519. — Das kristallinische BeO ist unl. in Säuren, außer in konz. H_2SO_4. EBELMEN; kaum l. in HCl, AWDEJEW. Das geschmolzene und wiedererstarrte BeO löst sich in sd., konz. HCl nur langsam, von HNO_3 wird es noch schwerer angegriffen. Konz. H_2SO_4 verwandelt vollständig in ein dichtes kristallinisches Pulver von $BeSO_4$, das sich erst nach langem Kochen löst. Gasförmige Säuren greifen selbst bei Rotglut nicht an. LEBEAU. — Das durch Erhitzen von Be(OH)$_2$ auf 440° entstandene BeO wird von Fl in $BeFl_2$ verwandelt, während die anderen Halogene, sowie die Metalloide der Schwefel- und Stickstoffgruppe ohne Einw. sind. LEBEAU. — Ueber die Einw. von C vgl. S. 542. Ueber die gemeinsame Einw. von C und Cl vgl. *Verarb. der Rohmaterialien*, S. 516, sowie $BeCl_2$. — CCl_4-Dämpfe liefern in der Glühhitze $BeCl_2$. L. MEYER u. WILKENS (*Ber.* **20**, (1887) 681). — Beim Glühen mit überschüssigem NH_4Cl verflüchtigt sich BeO größtenteils als $BeCl_2$. H. ROSE (*Pogg.* **74**, (1848) 571). — Bor liefert kristallinisches Borid. Na und Al sind ohne Einw. LEBEAU. — In schmelzendem $Na_2B_4O_7$ löst sich BeO nur wenig; beim Anwärmen der gesättigten Boraxperle, welche klar erstarrt, erhält man Gruppen von Tafeln, die sich nach allen Richtungen hin kreuzen, teils auch einzelne Kristalle. In der Phosphorsalzperle entstehen hexagonale Tafeln. WUNDER (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 473). — BeO läßt sich nicht mit CaO zusammenschmelzen. GMELIN. — Beim Verbrennen von metallischem Be erhielten NILSON u. PETTERSSON nach Abzug der Verunreinigungen 0.5100 g BeO anstatt 0.50797 g.

B. *Berylliumhydroxyd.* Be(OH)$_2$ *mit Wasser.* — Wird aus den Lsgg. der Berylliumsalze durch NH_3 gefällt; fällt auch beim Kochen alkal. Berylliumsalzlösungen aus. — Bildet in feuchtem Zustande eine weiße Gallerte, zerfällt beim Trocknen zu einem sehr leichten Pulver, welches, ebenso wie die Gallerte, aus der Luft CO_2 anzieht und beim Erhitzen das W. ohne zu verglimmen abgibt. Ueber die Eigenschaften des Be(OH)$_2$ als Oel: VAN BEMMELEN (*Z. anorg. Chem.* **18**, 98; *C.-B.* **1898**, II, 1161). Nach VAN BEMMELEN sind zwei verschiedene Modifikationen zu unterscheiden:

a) *Körniges Hydrat.* — Man löst das gelatinöse Hydrat in H_2SO_4, übersättigt die Lsg. mit KOH und verdünnt. Die sich alsdann beim Kochen abscheidende körnige Substanz wird mit sd. W. unter Abschluß des CO_2 der Luft ausgewaschen. Höchst feines Pulver; besitzt im trockenen Raume die Zus. Ba(OH)$_2$ und verändert sich beim Erhitzen bis 200° nicht. Zwischen 200 und 210° findet eine geringe, zwischen 210 und 220° eine starke Abgabe von W. statt, so daß innerhalb zwei Stunden etwa ein halbes Mol. H_2O ausgetrieben ist, während später die Abgabegeschwindigkeit sich derart verringert, daß nach weiteren 10 Stunden noch etwa

0.18 Mol. H_2O vorhanden sind. Bei der Zus. $5BeO,H_2O$ schreitet die Zers. selbst bei 300° nur langsam fort und wird erst bei Glühhitze beendet. — Im mit Wasserdampf gesättigten Raum nimmt körniges BeO,H_2O bei Zimmertemperatur etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ Mol. H_2O auf, das aber an gewöhnlicher Luft bereits größtenteils abgegeben wird. Das bis zur Zus. $BeO,^1/_2H_2O$ bei 215° entwässerte Hydrat ist dauernd verändert; es nimmt nämlich bei Zimmertemperatur im feuchten Raum zwar wieder ein Mol. H_2O auf, gibt dies aber an trockener Luft wieder ab. Aehnlich verhalten sich die noch weiter entwässerten Hydrate; auch sie ziehen zwar im feuchten Raum erhebliche Mengen W. an, die sie aber über Trockenmitteln wieder fast vollständig abgeben. Selbst geglühtes Hydroxyd ist noch in diesem Sinne hygroskopisch, nach starkem Glühen zieht es jedoch kein W. mehr an. VAN BEMMELEN (*J. prakt. Chem.* [2] **26**, (1882) 227).

b) *Gelatinöses Hydrat.* — Die Lsg. von $BeSO_4$ wird mit NH_3 gefällt und unter Abschluß des CO_2 der Luft ausgewaschen, was nur schwierig von statten geht. Das in einem Strome kohlendioxydfreier Luft getrocknete Hydrat besaß die Zus. BeO, 1.61 H_2O (52.96 BeO, 45.05 H_2O, Rest CO_2), das an der Luft getrocknete hatte die Zus. BeO, 2.63 H_2O (33.63 BeO, 63.42 H_2O, Rest CO_2). — Feines Pulver, das im feuchten Raume, auch nach dem Erhitzen auf 100° bedeutende Mengen W. aufnimmt. Der Wassergehalt auf je ein Mol. BeO betrug nach dem Erhitzen bis zur Konstanz auf 50°: 1.39; auf 75°: 1.29; auf 100°: 1.18; auf 125°: 1.08. Zwischen 150 und 180° wurde die Zus. BeO,H_2O erreicht (gef. und ber. nach Abzug des $BeCO_3$ 58.23%). Zwischen 180 und 200° bleibt die Zus. konstant; etwa bei 215° treten dieselben Erscheinungen ein, wie beim körnigen Hydrat, doch wird das W. scheinbar bei höherer Temp. noch langsamer abgegeben und bei niederer Temp. in noch reichlicherer Menge lose absorbiert. Dieses Hydrat absorbiert aus Lsgg. Fremdsalze, welche Eigenschaft dem körnigen Hydrat fehlt. VAN BEMMELEN.

Nach ATTERBERG (*Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 358) entspricht das durch NH_3 gefällte, gewaschene, gepreßte und an der Luft getrocknete Hydrat ungefähr der Zus. $3BeO,10H_2O$ (gef. 28.21% BeO, 69.24% H_2O, 2.65% CO_2; ber. 29.59% BeO, 70.41% H_2O). Es verliert bei 100° 7 Mol. H_2O, hinterläßt also BeO,H_2O; gef. 42.75% H_2O; ber. 41.65%. Nach WEEREN enthält das aus w. Lsg. durch NH_3 gefällte Hydrat nach dem Trocknen über konz. H_2SO_4 und CaO 48.75% (ber. für $3BeO,4H_2O$ 48.76%); nach anhaltendem Trocknen bei 100° bis 105° enthält es 42 bis 43.3% (bei 100° 48.5 bis 49.2%, SCHAFFGOTSCH) H_2O, von dem bei 110 bis 125° 3.2%, bei 170° noch 7.4, bei 250 bis 300° der Rest entweicht. — Das durch Kochen der alkal. Lsg. abgeschiedene Hydrat (a?) ist nach dem Waschen alkalifrei und schwerer als das mit NH_3 gefällte; es enthält lufttrocken 49.32% H_2O. ATTERBERG. Nach dem Trocknen enthält es 42.8%, bei 100 bis 105° 45.3% H_2O. WEEREN.

Löslichkeit. — Das frisch gefällte Hydrat ist in wss. NH_3 etwas l., nicht aber in NH_3, welcher etwas NH_4Cl oder $(NH_4)_2S$ enthält. WEEREN. Durch NH_3 gefälltes Hydrat löst sich auch nach dem Kochen mit wss. NH_3 in k. wss. KOH, ebenso das aus der Lsg. des $Be(OH)_2$ in wss. K_2CO_3 durch Verd. und Kochen abgeschiedene kohlendioxydfreie $Be(OH)_2$. Das durch Kochen der alkal. Lsg. gefällte Hydrat ist in wss. KOH sowie in K_2CO_3 oder Ammoniumkarbonat gänzlich unl. GMELIN (*Pogg.* **50**, (1840) 175). Nach SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* **50**, (1840) 183) löst es sich nach dem Auswaschen ebenso leicht wie das durch NH_3 gefällte. Die Löslichkeit verändert sich beträchtlich mit dem Alter der gefällten Substanz: während frisch gefälltes $Be(OH)_2$ voluminös ist, CO_2 anzieht und in K_2CO_3, KOH, Ammoniumkarbonat und Säuren ll. ist, ist das ältere körnig, wenig empfindlich gegen CO_2 und unl. in K_2CO_3, verd. Alkalien und Säuren. $^1/_{10}$ n. KOH löst auch dieses in der Hitze schnell. Eine zahlenmäßige Best. der Löslichkeit gibt daher je nach dem Alter verschiedene Resultate. Von ganz frisch gefälltem $Be(OH)_2$ lösten sich bei Zimmertemperatur etwa:

in NaOH	1.99 n.	0.65 n.	0.39 n.
$Be(OH)_2$	0.66	0.144	0.06 Mol. im Liter

In einem $Be(OH)_2$, welches mit NH_3 gefällt, dann zuerst auf Thon, schließlich eine Woche

lang über H_2SO_4 getrocknet war, zeigte sich die Löslichkeit auf $^1/_{30}$ der ursprünglichen vermindert. Bei gealtertem $Be(OH)_2$ betrug dieselbe in 100° heißer NaOH-Lsg. in:

NaOH	0.106	0.39	0.97	2.0 n.
Mol. $Be(OH)_2$	331	183	91.8	49 auf je ein Mol. $Be(OH)_2$.

Die Löslichkeit vermindert sich zuerst gegenüber K_2CO_3, dann gegen Ammoniumkarbonat und verd. Alkali, schließlich auch gegen Säuren, besonders gegen CO_2. Heißes $^1/_{10}$-n.KOH löst auch die ältesten Formen. Auf Grund dieser Abstufung der Löslichkeit läßt sich das Alter eines $Be(OH)_2$ ungefähr ermitteln. HABER u. VAN OORDT (*Z. anorg. Chem.* 38, 377; *C.-B.* **1904**, I, 859). Ein künstliches Altern des $Be(OH)_2$, welches zur Folge hat, daß dasselbe in Säuren und Alkalien praktisch unl. wird, kann man hervorrufen, wenn man das $Be(OH)_2$ ausreichend lange im Dampfstrom oder in wss. Lsg. indifferenter Stoffe, wie Na_2CO_3 oder NH_3, oder schließlich in äußerst verd. Lsgg. von Alkalihydroxyden, K_2CO_3 u. a. m. erhitzt. VAN OORDT (*D. R.-P.* 165488 (1903); *C.-B.* **1906**, I, 108). — Vgl. bei Natriumberyllat und S. 519 unter 8). — $Be(OH)_2$ löst sich in wss. Li_2CO_3 in sehr geringer Menge. GMELIN.

$Be(OH)_2$ ist unl. in CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, $NH(CH_3)_2$ und $NH(C_2H_5)_2$. RENZ (*Ber.* **36**, (1903) 2753). — 100 ccm bei gewöhnlicher Temp. mit CO_2 gesättigtes W. lösen 0.0185 g BeO (vgl. dagegen bei $Al(OH)_3$). SESTINI (*Gazz. chim. ital.* **20**, 313; *J. B.* **1890**, 545). — Ll. in Säuren. — Zersetzt beim Kochen wss. Ammoniumverbindungen, H. ROSE (*Pogg.* **96**, (1855) 209), wobei es in Lsg. geht. BERZELIUS. — CO_2 liefert ausschließlich basisches Karbonat. RAIKOW (*Chem. Ztg.* **31**, 55; *C.-B.* **1907**, I, 695).

Beryllium und Stickstoff.

A. *Stickstoffwasserstoffsaures Beryllium.* — Man setzt $BeSO_4$ in der Kälte mit BaN_6 um. Verdampft man das Filtrat bei 18 mm Druck und 45°, so erleidet das BeN_6 bereits Zers., denn es entweichen reichliche Mengen von N_3H und es hinterbleibt ein Rückstand, der wahrscheinlich nur aus $Be(OH)_2$ besteht; beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4 enthält der Rückstand noch Azid, ist jedoch gleichfalls zum größten Teil in $Be(OH)_2$ übergegangen. CURTIUS u. RISSOM (*J. prakt. Chem.* [2] 58, (1898) 292).

B. *Berylliumnitrit.* — Aequivalente Mengen von $BeSO_4$ und $Ba(NO_2)_2$ setzen sich unter B. einer gallertartigen M. um, welche beim Rühren mit einem Glasstabe plötzlich unter starker Erwärmung $BaSO_4$ ausscheidet und reichlich Dämpfe von Stickoxyden ausstößt. Auch bei starker Kühlung läßt sich die Zers. nicht vermeiden; dampft man die Mutterlauge im Vakuum ein, so erhält man eine M., welche Be und NO_2 im Verhältnis 1 : 0.15 enthält. VOGEL (*Z. anorg. Chem.* 35, (1903) 400).

C. *Berylliumnitrat.* a) *Basisches.* α) $2BeO,N_2O_5,3H_2O$. — Erhitzt man die Verb. b) 20 Stunden lang im Wasserbade, so verliert sie 40 % an Gewicht und hinterläßt eine durchsichtige, in W. lösliche, gummiartige M., welche 30 % N_2O_5 enthält (ber. 43.04 % Verlust und 52.3 % N_2O_5, es liegt wohl ein Druckfehler vor. KRAUT). — Die gleiche Verb. erhält man in Lsg., wenn man der Verb. b) durch Eintragen von $BaCO_3$ die Hälfte des N_2O_5 entzieht; bei anhaltendem Kochen mit $BaCO_3$ fällt sämtliches BeO in Form von basischem Salz aus. ORDWAY (*Am. J. sci.* (*Sill*). [2] **26**, 205; *J. B.* **1858**, 111).

β) $3BeO,2N_2O_5$. — Durch Eintragen von $Be(OH)_2$ oder durch Zusatz von NH_3 zu der Lsg. von b). Löslich. ORDWAY.

b) *Normales.* $Be(NO_3)_2,3H_2O$. — Durch Umsetzung zwischen $BeSO_4$ und $Ba(NO_3)_2$. Zerfließliche Kristalle, welche nach dem Trocknen über H_2SO_4 noch 3 Mol. H_2O enthalten. Schmilzt bei 60°, die Schmelze erstarrt nach dem Unterkühlen auf 34° wieder kristallinisch; dabei sinkt die Temp. um 1 bis 2° und steigt dann schnell auf 58°. Bei anhaltendem Erhitzen auf 100° entsteht die Verb. a, α), ORDWAY, bei 200 bis 250° entweicht das N_2O_5 vollständig. JOY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **36**, 90; *J. B.* **1863**, 676). — Gibt keine Mischkristalle mit $Mg(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$ oder $Di(NO_3)_2$. MARIGNAC. — Eine Lsg., welche bzw. 10, 20 oder 40 l W. auf ein g-Aeq. enthält, ist bei 40° bzw. zu 1.8 %, 1.8 % und 1.9 % hydrolysiert. LEY (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 199); BRUNER (*Z. physik. Chem.* **32**, (1900) 132).

Beryllium und Schwefel.

Uebersicht: A. Berylliumsulfid, S. 529. — B. Berylliumsulfit, S. 529. — C. Berylliumsulfat, S. 529. — D. Berylliumthiosulfat. $BeS_2O_3,11H_2O$, S. 533. — E. Berylliumdithionat, S. 533. — F. Ammoniumberylliumsulfit. $(NH_4)_2SO_3,2BeSO_3,4H_2O$, S. 533. — G. Ammoniumberylliumsulfat. $(NH_4)_2SO_4,BeSO_4,2H_2O$, S. 534.

A. *Berylliumsulfid.* — Erhitzt man pulverförmiges Be mit S bis zu dessen Verdampfen, so findet unter sehr lebhafter Feuererscheinung Vereinigung statt. — Graue, ungeschmolzene M., welche mit Säuren, nicht aber mit Wasser H_2S entwickelt. Wöhler (*Pogg.* **13**, (1828) 577). — Das nach Debray dargestellte Be soll nicht angegriffen werden. BeO wird durch Erhitzen mit S nicht ververändert, Vauquelin; $BeSO_4$ wird durch Erhitzen in H oder H_2S in BeO verwandelt. Wöhler. Auch durch Glühen von BeO im Dampf von CS_2 erhält man kein BeS. Frémy (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, (1853) 326).

B. *Berylliumsulfit.* — $Be(OH)_2$ löst sich leicht in wss. SO_2 und fällt beim Kochen der Lsg. nicht wieder aus. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* **50**, (1832) 271). Bei gleichzeitiger Anwesenheit von $Al(OH)_3$ oder von $(NH_4)_2SO_4$ fällt beim Kochen auch $Be(OH)_2$ aus. Böttinger (*Ann.* **51**, (1844) 339).

a) *Basisches.* α) $9Be(OH)_2,2BeSO_3,6H_2O$. — Vermischt man normale Lsgg. von $BeCl_2$ und Na_2SO_3 bei gewöhnlicher Temp., so erhält man einen Nd., in welchem sich Be : SO_3 wie 5.293 : 1 verhält. Vermischt man diese Lsgg. in der Siedehitze, so tritt Geruch nach SO_2 auf und der Nd. ist etwas dichter als der in der Kälte gefällte; er enthält Be : SO_3 im Verhältnis 5.698 : 1. Seubert u. Elten (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 52).

			Seubert u. Elten. Mittel.
11Be	99.88	14.85	14.84
$2SO_3$	159.72	23.75	23.75
18(OH)	305.28	45.38	
$6H_2O$	107.76	16.02	
$9Be(OH)_2,2BeSO_3,6H_2O$	672.64	100.00	

β) $4BeO,3SO_2$. — Man löst $BeO,BeSO_3$ in absol. A., was nur auf Zusatz einiger Tropfen von wss. SO_2 gelingt, und verdunstet im Vakuum. Die Zus. des hinterbleibenden, sehr zähen Gummis war bei mehreren Versuchen konstant. Verhältnis SO_2 : BeO = 3 : 4.023 und 3 : 4.040. Krüss u. Moraht (*Ber.* **23**, (1890) 734; *Ann.* **260**, (1890) 176).

γ) $BeO,BeSO_3$. — Versetzt man die Lsg. von $Be(OH)_2$ in wss. SO_2 mit A., so scheidet sich ein dicker Sirup ab; bei Verdunsten über konz. H_2SO_4 liefert sie keine Kristalle. Atterberg. Der beim Verdunsten hinterbleibende Gummi besitzt stets konstante Zus. Gef. BeO : SO_2 2.018 : 1; 1.986 : 1; 2.039 : 1. Krüss u. Moraht. Vgl. auch b).

[Die von Parsons über die Natur der basischen Berylliumsulfate (vgl. S. 530) geäußerten Anschauungen sind vielleicht auch auf die basischen Sulfite übertragbar. Ephr.]

b) *Normales.* $BeSO_3$. — Absol. A. wird zuerst mit trockenem SO_2, darauf mit $Be(OH)_2$ gesättigt, welches frisch gefällt und mit A. gut ausgewaschen sein muß. Die farblose Lsg. wird im Vakuum verdampft. — Weißer, kristallinischer Rückstand, in dünnen Häuten schönen Seidenglanz zeigend. U. Mk. bemerkt man hexagonale Tafeln. In einer absolut trockenen Atmosphäre beständig, an feuchter Luft in $BeO,BeSO_3$ übergehend. Etwas hygroskopisch, wird durch W. zersetzt. Krüss u. Moraht (*Ber.* **23**, (1890) 734; *Ann.* **260**, (1890) 178).

		Krüss u. Moraht.	
BeO	28.15	28	28.12
SO_2	71.85	72	71.88
$BeSO_3$	100.00	100	100.00

C. *Berylliumsulfat.* a) *Basisches.* — Nach Parsons (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 254; *Am. Chem. J.* **26**, (1904) 1433) erfolgt die Fällung basischer Sulfate aus den wss. Lsgg. der löslichen basischen Sulfate durch Zusatz von

W. in mehreren, deutlich unterscheidbaren Perioden; ist z. B. durch Zusatz von W. eine Fällung eingetreten, so kann zunächst wieder W. zugesetzt werden, ohne daß erneute Fällung auftritt; diese erfolgt vielmehr erst wieder bei bestimmter Verdd. Die ausgefällten Ndd. haben jedoch keine bestimmte Zus.; sie sind kurz nach der Fällung viel weniger basisch als nach längerer Berührung mit der Mutterlauge. Wenn Gleichgewicht eingetreten war, so entsprach ihre Zus. den Formeln $22Be(OH)_2,BeSO_4$ bis $28Be(OH)_2,BeSO_4$; sie sind wahrscheinlich als feste Lsgg. von $BeSO_4$ in $Be(OH)_2$ zu betrachten. Einige von ATTERBERG (*Bull. soc. chim.* [2] **19**, (1873) 497; **21**, (1874) 157) beschriebenen stark basischen Verbb. sind demnach jedenfalls Zufallsprodukte. Nach PARSONS sind fernerhin auch die durch Auflösen von basischem Karbonat in wss. $BeSO_4$ und Verdampfen erhaltenen Verbb. nicht als Individuen zu betrachten, sondern es lassen sich solche Mischungen jeder Zus. bis zum Sättigungsgrad $3BeO,SO_3$ darstellen. Dieser Sättigungsgrad wird erreicht bei Anwendung einer Lsg. von 1 T. $BeSO_4$ in 3 T. W. und Absättigen mit basischem Karbonat. Je verdünnter die Lsg. ist, um so weniger basisches Karbonat nimmt sie auf; z. B. enthält eine solche 1:1000 günstigsten Falles 1.5BeO auf $1SO_3$. Die Verdünnbarkeit der Lsgg. durch W. ist umgekehrt proportional der Basizität. — Die Lsgg. haben schwach süßlich-sauren Geschmack und besitzen keine hydrolysierende Wrkg. gegen Zuckerlösung. Sie werden durch Dialyse nicht beeinflußt. PARSONS. — Als Individuen sind folgende basischen Sulfate beschrieben worden:

α) $9BeO,SO_3,14H_2O$. — Scheidet sich aus der konz. Lsg. von *β)* beim Zusatz von W. aus. BERZELIUS. — Leichtes, weißes Pulver, welches nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° 13.47 % H_2O verliert (ber. für 4 Mol. 13.96 %). Wird durch anhaltendes Auswaschen mit W. in $Be(OH)_2$ und lösliches $BeSO_4$ zersetzt. ATTERBERG (*Svensk. Vetensk. Akad. Handl.* **1873**, 12, Nr. 5; *J. B.* 1873, 257; *Oefvers. Svensk. Vetensk. Akad. Förh.* **1875**, Nr. 7; *Bull. soc. chim.* [2] 24, (1875) 358).

		ATTERBERG.
9BeO	39.10	39.64
SO_3	15.52	14.84
$14H_2O$	45.38	
$9BeO,SO_3,14H_2O$	100.00	

BERZELIUS fand 53.2 % BeO; ber. für $9BeO,SO_3,7H_2O$ 52.4 %.

β) $3BeO,SO_3,4H_2O$. — Man trägt in eine konz. wss. Lsg. von $BeSO_4$ bis zur Sättigung $BeCO_3$ ein und verdunstet. Nach dem Trocknen bei 100° hinterbleibt eine spröde, gummiartige M., die sich beim Erhitzen wie Alaun aufbläht und beim Glühen in BeO übergeht. W. zersetzt in *α)* und *γ)*. BERZELIUS; ATTERBERG.

		ATTERBERG.
3BeO	33.22	33.66
SO_3	35.15	34.50
$4H_2O$	31.63	
$3BeO,SO_3,4H_2O$	100.00	

BERZELIUS fand auf 80.1 T. SO_3 75.66 T. BeO.

γ) $2BeO,SO_3,3H_2O$. — Die durch Zers. von *β)* mit W. erhaltene Lsg., ebenso die Lsg. von $BeCO_3$ in verd. $BeSO_4$ gibt beim Eintrocknen eine in W. l., gummiartige Masse. BERZELIUS. Verliert bei 200° unter starkem Aufblähen $^1/_3$ seines Wassergehaltes, den Rest verliert es langsamer oder erst bei höherer Temp. — Ll. in Wasser. ATTERBERG.

		ATTERBERG.
2BeO	27.35	28.17
SO_3	43.37	42.28
$3H_2O$	29.28	
$2BeO,SO_3,3H_2O$	100.00	

BERZELIUS fand auf 80.1 T. SO_3 50.44 T. BeO.

b) *Normales.* $BeSO_4$. α) *Wasserfrei.* — Durch allmähliches Erhitzen der Hydrate auf 180°; die Entwässerung kann bei 218° bis 220° beendet werden. Levi-Malvano (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 455; *Att. dei Linc.* [5] **14**, II, (1905) 502). — An trockener Luft beständig. Fast unl. in W., wird durch k. W. langsam, durch h. W. schnell angegriffen, wobei es scheinbar, um in Lsg. zu gehen, zuerst in Tetrahydrat verwandelt werden muß. Parsons (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 253; *Am. Chem. J.* **26**, (1904) 1433). — D. 4.443. Nilson u. Pettersson (*Ber.* **13**, 1459; *Compt. rend.* **91**, 232; *J. B.* **1880**, 237). — Spez. Wärme 0.1978. Nilson u. Pettersson. — Verliert bei 400° SO_3, vollständig jedoch erst bei Weißglut. Parsons. Gibt beim Glühen mit $MgFl_2$ Berylliumfluorid. Cossa u. Pecile (*Ber.* **10**, 1097; *J. B.* **1877**, 251). — Verlor beim Glühen 75.63 %; ber. 76.04 % SO_3. Berzelius.

β) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Im zugeschmolzenen Rohr schmilzt das Dihydrat bei 145° und siedet heftig bei 150°. An der Luft geht das Dihydrat bei 158° in eine feuchte M. über, die sofort eintrocknet und sehr hart wird. Der Umwandlungspunkt wird also hier durch Druck erniedrigt. Levi-Malvano.

γ) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Durch Konzentration der sd. Lsg. des Tetrahydrats; beim Versuche der Isolierung aus der Mutterlauge tritt jedoch wieder Aufnahme von W. und Erhärten ein. — Durch Trocknen des Tetrahydrats bei 100° im Trockenschrank. Levi-Malvano. — An trockener Luft stabil, verliert zwischen 100 und 110° sehr langsam Wasser. Parsons. — Erhärtet beim Befeuchten mit 2 Mol. H_2O. — Bestimmt man die Löslichkeitskurve in eingeschmolzenem Hexahydrat, so findet man ihren Anfang bei 77.4°, dem Gleichgewichtspunkt mit $BeSO_4,6H_2O$; die Kurve geht dann durch den Umwandlungspunkt des Tetrahydrats bei 111.5° und könnte bis 158° verlängert werden, bei welcher Temp. das Dihydrat teilweise schmilzt und sich in Monohydrat umwandelt. Levi-Malvano.

δ) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Man löst BeO in überschüssiger H_2SO_4, entfernt den Ueberschuß der S. durch Abdampfen, darauf durch Auswaschen mit Alkohol. Berzelius. Das erhaltene Kristallmehl wird aus h. W. umkristallisiert. Awdejew (*Pogg.* **56**, (1842) 101). Kristallisiert bei der Darst. nur bei Ggw. eines Ueberschusses von H_2SO_4; anderenfalls entsteht ein nicht kristallisierender Sirup. Parsons (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 252). — Vorteilhaft löst man BeO in konz. H_2SO_4 in einer Platinschale, vertreibt die überschüssige H_2SO_4 durch Fächeln mit der Flamme und stellt das entstandene Gemisch von $BeSO_4$ und BeO mehrere Tage mit W. hin, worauf man filtriert und kristallisieren läßt. Parsons. — Tetragonale Bipyramiden. Awdejew. Oft große, klare Kristalle. Tetragonal, a : b : c = 1 : 0.9461. Meist nur die Pyramide r{101}, manchmal mit gerundeten Flächen von m{110}. Durchkreuzungsdrillinge nach r. $(101):(10\bar{1}) = {*}93°10^1/_2$; (101):(011) = 58°9'. Topsöe (*Ber. Wien. Akad.* **66**, (1872) 5). Groth (*Chem. Kryst.* II, (1908), 411). Ueber Mischkristalle mit Kaliumalaun: Brügelmann (*C.-B.* **1883**, 475; *J. B.* **1883**, 6). Bildet beim Zusammenkristallisieren mit den Sulfaten von Cu, Ni, Fe, Mn, Zn und Mg keine Spur von Mischkristallen. Marignac, Atterberg, Retgers (*Z. physik. Chem.* **20**, 481; *Ber.* **29**, (1896) (Ref.) 1059). — D. 1.725. Topsöe (*Ber. Wien. Akad.* [2] **66**, (1871) 1); $D.^{10.5}$ 1.7125, Krüss u. Moraht (*Ann.* **262**, (1891) 57); $D.^{22}$ des etwas feuchten Salzes 1.6743, Clarke u. Stallo (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, 281; *J. B.* **1877**, 45); 1.713, Nilson u. Pettersson (*Ber.* **13**, 1459; *Compt. rend.* **91**, 232; *J. B.* **1880**, 237).

Die Kristalle verwittern über 40°, Awdejew; an warmer trockener Luft. Debray. Die Dampfspannung beträgt bei 20° 20 mm Olivenöl. Das Hydrat verwittert bei Zimmertemperatur allmählich über P_2O_5. Parsons. An der Luft vollkommen unverändert. Nilson u. Pettersson (*Ber.* **13**, (1880) 1453). Bläht sich bei stärkerem Erhitzen unter Verlust von W. auf wie Alaun, verliert beim Glühen sämtliches SO_3 (in Form von SO_2 und O, Debray) und hinterläßt BeO. Awdejew. Schmilzt bei schnellem Erhitzen im Kristallwasser, verliert bei 100° 20.23 % oder 2 Mol., bei 150° noch

10.01° oder 1 Mol., bei 180° den Rest des Wassers (ber. 20.32 u. 10.16%). ATTERBERG. Verliert beim Erhitzen auf 100° bis 110° 2 Mol., den Rest bei 250°. NILSON u. PETTERSSON. Gef. bei 105° 20.22% Verlust, ber. 20.31%. KRÜSS u. MORAHT. Schmilzt partiell bei 110°, bläht sich dabei sofort auf, beginnt heftig zu sieden, ist aber bei 125° schon wieder trocken. Mikroskopische Beobachtungen zeigten, daß die obere Existenzgrenze bei 113.6° liegt. LEVI-MALVANO. Bei 250° betrug der Gesamtverlust 40.657%; ber. für $4H_2O$ 40.62%. KRÜSS u. MORAHT. Bei 200° entweicht noch kein SO_3, WEEREN; bei Rotglut entweicht die Hauptmenge desselben, bei Weißglut ist die Ueberführung in BeO vollständig. NILSON u. PETTERSSON. Erleichtert wird die Ueberführung in BeO durch Ueberleiten eines Stromes von NH_3; Gew. des Rückstandes 14.25%; ber. 14.23%. KRÜSS u. MORAHT.

	Berechnet von AWDEJEW.	AWDEJEW (Mittel).	KLATZO.
BeO	14.25	13.87	14.20
SO_3	45.19	43.99	45.02
$4H_2O$	40.56	42.14	40.85
$BeSO_4,4H_2O$	100.00	100.00	100.07

Die bei 35° getrocknete Verb. enthielt 16.9% BeO, 52.5% SO_3 und 30.6% H_2O, von welchem 26.6% bei 110° entwichen. WEEREN.

ε) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Aus Lsgg. von $BeSO_4,4H_2O$ in keiner Weise zu erhalten. Man löst $Be(OH)_2$ oder $BeCO_3$ in überschüssiger, sehr wenig verd. H_2SO_4, unterkühlt dann die stark übersättigte, sirupartige Lsg. auf gewöhnliche Temp. und bringt durch Schütteln zur Kristallisation. — Kristalle von oktaedrischem Habitus, an der Luft bei gewöhnlicher Temp. ganz stabil. Wandelt sich auch in Lsg. schwer wieder in Tetrahydrat um, so daß es z. B. aus solcher, die 20 Mol. H_2O auf 1 Mol. $BeSO_4$ enthält, unverändert wieder zwischen 20° und 50° ausfällt. Auch aus auf 90° erhitzten Lsgg. scheidet es sich auf Zusatz von A. wieder aus, während A. aus Lsgg. von Tetrahydrat stets wieder Tetrahydrat fällt. — Der kryohydratische Punkt liegt bei —30°; das Kryohydrat gibt beim Uebergießen mit A. wieder Hexahydrat, so daß dieses die niedrigste Hydratform zu sein scheint. — Die Lsg. trübt sich beim Kochen unter Ausscheidung nadelförmiger Kristalle, die beim Erkalten wieder verschwinden. Beim trockenen Erhitzen schmilzt die Verb. bei 78.8°, zunächst unter Ausscheidung eines kristallinischen Nd., der aber später gleichfalls in Lsg. geht; beim Erkalten tritt bei 67° wieder Erstarrung ein, wobei die Temp. auf 68.4° steigt. LEVI-MALVANO (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 447; *Atti dei Linc.* [5] **14**, II, (1905) 502).

ζ) *Mit* 7 *Mol.* H_2O. — Die Existenz dieses Hydrates wird von PARSONS bestritten; auch LEVI-MALVANO bemühte sich vergeblich, dasselbe zu erhalten, vgl. ε). — Nach KLATZO (*J. prakt. Chem.* 106, 227; *J. B.* 1868, 203; **1869**, 256, 1216) kristallisiert es aus stark saurer Lsg. über H_2SO_4. ATTERBERG erhielt es aus unreinen Lsgg., MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [2] **46**, 193; *Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, 45; *J. B.* **1873**, 259) stellte es aus übersättigten Lsgg. dar, welche gleichzeitig Na_2SO_4 enthielten. — Große, monokline Prismen, welche, von der Mutterlauge befreit, bald zu verwittern beginnen. KLATZO. — Verlor bei 100° 32%, bei 150° noch 14.34% H_2O; enthielt im ganzen 10.47% BeO, 33.17% SO_3 und 56.42% H_2O; ber. 10.91% BeO, 34.60% SO_3, 54.49% H_2O. KLATZO.

η) *Wässrige Lösung.* — Lösungswärme von $BeSO_4,4H_2O$ in 400 Mol. H_2O: 1.10 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, 165; *Ber.* **11**, 1021; *J. B.* 1878, 85). — Ist $BeSO_4,2H_2O$ Bodenkörper, so enthält die Lsg. auf 1 Mol. $BeSO_4$:

bei Temp.:	80	91.4	105	119°
Mol. H_2O:	6.89	5.97	4.93	3.91.

Ist $BeSO_4,6H_2O$ Bodenkörper, so enthält die überstehende Lsg. auf 1 Mol. $BeSO_4$:

bei Temp.:	31°	50°	72.2°	77.4°	
Mol. H_2O:	11.18	9.62	7.79	7.13	Levi-Malvano.

Ein Mol. $BeSO_4$ (Tetrahydrat) vermag sich zu lösen bei:

Temp.	30°	40°	68°	85°	95.4°	107.2°	111°
in Mol. H_2O:	13.33	12.49	9.42	7.65	6.44	5.06	4.55

Die Löslichkeitskurve des Tetrahydrats liegt demnach unterhalb derjenigen des Hexahydrats, doch geht letzteres nicht leicht in Tetrahydrat über. [Diese Angaben von Levi-Malvano sind mit Vorsicht aufzunehmen, da er das $BeSO_4,4H_2O$ aus Lsgg. gewinnt, welche überschüssige H_2SO_4 enthalten. Die von ihm angeführten Analysen stimmen auch nicht auf $BeSO_4,4H_2O$, für welchen Körper er fälschlich 14.17 % BeO, 54.20 % SO_3 und 31.63 % H_2O berechnet. Diese Berechnung führt zu den Mol.-Quotienten 0.57 für BeO, 0.67 für SO_3 und 1.75 für H_2O, also in der Tat zu einem sauren Sulfat. Ephr.] Die Lsg. gibt bei Fällen mit A. oder beim Verdunsten unter 100° immer Tetrahydrat, über 100° aber Dihydrat. Levi-Malvano (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 451). — Die Hydrolyse von Lsgg. welche bzw. 4, 12 oder 20 l. W. auf ein g-Aeq. enthält, beträgt bei 40° bzw. 0.52, 0.58 und 0.68 %. Ley (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 199); Bruner (*Z. physik. Chem.* **32**, (1900) 132). — Die Aeq.-Leitfähigkeit bei 25° beträgt nach Ley (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 245):

v:	32	64	128	256	512	1024
Aeq.-Leitf.:	66.4	77.0	88.7	99.4	112.6	124.4

Molekulare elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Lsg.: 1.83, bezogen auf W. = 1. Jahn (*Wied. Ann.* **43**, 280; *J. B.* **1891**, 364).

D. *Berylliumthiosulfat.* $BeS_2O_3,11H_2O$. — Aus $Na_2S_2O_3$ und $BeSO_4$. Faktor (*Pharm. Post* **34**, 485; *C.-B.* **1901**, II, 878).

E. *Berylliumdithionat.* a) *Basisches.* $5BeO,2S_2O_5,14H_2O$. — Eine wss. Lsg. von $H_2S_2O_6$ wird mit einem Ueberschuß von frisch gefälltem $Be(OH)_2$ längere Zeit auf dem Wasserbade bei 30 bis 35° digeriert. Die klare Lsg. wird im Vakuum über H_2SO_4 verdunstet, wobei die Verb. als farblose, zähe, gummiartige M. zurückbleibt, die sich bei mehrwöchentlichem Stehen im Exsikkator nicht zersetzt. Ll. in W. und in absol. A., wird aus letzterer Lsg. durch Ae. wieder als Sirup gefällt. Beim Erhitzen entwickelt sie W. und SO_2, bei Rotglut entweicht auch H_2SO_4 und es hinterbleibt reines BeO. Klüss (*Ann.* **246**, (1888) 196).

		Klüss.
5BeO	18.80	18.71
$2S_2O_5$	43.31	43.02
$14H_2O$	37.89	
$5BeO,2S_2O_5,14H_2O$	100.00	

b) *Normales.* BeS_2O_6. — Nur in Lsg. bekannt. Die durch Doppelzersetzung erhaltene Lsg. entwickelt, wenn sie im Vakuum zum Sirup eingedunstet ist, SO_2. Marignac; Atterberg. Nach Klüss soll dies jedoch nur der Fall sein, wenn die Lsg. sauer ist.

F. *Ammoniumberylliumsulfit.* $(NH_4)_2SO_3,2BeSO_3,4H_2O$. — Man löst $Be(OH)_2$ in einer Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$, welche stets noch überschüssiges SO_2 enthalten muß und verdampft im Vakuumexsikkator in einer Atmosphäre von SO_2. Zersetzt sich in trockenem Zustande sehr schnell unter Abgabe von SO_2 und NH_3, oxydiert sich auch sehr leicht. Rosenheim u. Woge (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 309).

		Rosenheim u. Woge.	
BeO	13.67	13.58	13.88
SO_2	52.47	52.23	
H_2O	33.86		
$(NH_4)_2SO_3,2BeSO_3,4H_2O$	100.00		

G. *Ammoniumberylliumsulfat.* $(NH_4)_2SO_4,BeSO_4,2H_2O$. — Kristallisiert aus der zum Sirup eingeengten Lsg. in Kristallwarzen, welche bei 110° wasserfrei werden. ATTERBERG.

		ATTERBERG.
$(NH_4)_2O$	19.07	
BeO	9.22	8.90
$2SO_3$	58.57	58.00
$2H_2O$	13.14	13.04
$(NH_4)_2SO_4,BeSO_4,2H_2O$	100.00	

Beryllium und Selen.

A. *Berylliumselenid.* — Be und Se vereinigen sich unter starker Feuererscheinung zu einer spröden, kristallinischen M. von grauem Bruch. Löst sich schwierig in W., die Lsg. scheidet bald Se aus. WÖHLER (*Pogg.* **13**, (1828) 577). — $(NH_4)_2Se$ gibt mit Berylliumsalzen eine fleischrote Fällung. BERZELIUS.

B. *Berylliumselenit.* — BERZELIUS sowie MUSPRATT erwähnen ein l. und ein unl. Salz. — [Für die Selenite gilt jedenfalls auch das von PARSONS über die Sulfate Gesagte. EPHR.]

a) *Basisches.* α) $5BeO,2SeO_2,10H_2O$. — Tropft man Na_2SeO_3 in eine stark verd. wss. Lsg. von $BeSO_4$, so löst sich der entstehende Nd. anfangs beim Umrühren wieder auf, bleibt aber dann bestehen. Ist sämtliches Be gefällt, so enthält die (durch erneuten Zusatz von $BeSO_4$ nicht mehr fällbare) Fl. erhebliche Mengen von $NaHSeO_3$. NILSON (*Research. on the Salts of selen. Acid. Upsala* 1875, 46). — Vgl. auch β).

	Berechnet von KRAUT.		NILSON.	ATTERBERG.
5BeO	126.1	23.86	23.44	23.34
$2SeO_2$	222	42.05	43.07	43.52
$10H_2O$	180	34.09		
$5BeO,2SeO_2,10H_2O$	528.1	100.00		

ATTERBERG gibt die Formel $7BeO,3SeO_2,14H_2O$.

β) $2BeO,SeO_2,4H_2O$. — Man setzt zu einer Lsg. von $Be(OH)_2$ in wss. H_2SeO_3 so lange NH_3, als sich der entstehende Nd. noch löst und fügt dann das basische Sulfat, $2BeO,SO_3,3H_2O$ (vgl. S. 530) hinzu, welches nach einigen Augenblicken die Ausscheidung veranlaßt. Aus dem Filtrat kann man durch Zusatz von Natriumacetat die Verb. α) fällen. ATTERBERG. — β) verliert bei 100° 2 Mol. H_2O gef. 14.36%, ber. 15.39%, bei 250° verliert es noch 9.24%. ATTERBERG.

	Berechnet.	ATTERBERG. Gefunden.	
BeO	21.59	21.20	21.70
Se	33.85	33.21	

γ) $3BeO,2SeO_2,6H_2O$. — Man fällt eine Lsg. von $Be(OH)_2$ in wss. H_2SeO_3 mit nicht überschüssigem NH_3. — Schwerer, amorpher Nd. Verliert bei 100° 14.42% H_2O; ber. für 3 Mol. 13.28%. ATTERBERG.

	Berechnet.	ATTERBERG. Gefunden.	
BeO	18.64	18.37	18.84
Se	38.95	38.51	38.58

b) *Normales.* $BeSeO_3,2H_2O$. — Man erwärmt die basische Verb. α) mit 63% ihres Gew. an SeO_2 und mit W. auf 60° bis Lsg. eingetreten ist, verdampft zur Trockne und löst in wenig Wasser. — Kugelige Massen, die in der Wärme biegsam, in der Kälte spröde sind und durch größere Mengen W. unter Ausscheidung eines amorphen Nd. zersetzt werden. Verliert bei 100° langsam 9.36% H_2O; ber. für 1 Mol. 10.46%. NILSON.

			NILSON.
BeO	25.2	14.63	14.25
SeO_2	111	64.46	63.62
$2H_2O$	36	20.91	
$BeSeO_3,2H_2O$	172.2	100.00	

c) *Saures.* — Aus der basischen Verb. α) und freier H_2SeO_3. Verwendet man auf 100 T. basisches Salz 168 T. SeO_2, so kristallisiert bei freiwilligem Verdunsten die Verb. (c^2) $BeO,2SeO_2,H_2O$; bei 60° kristallisiert zuerst die Verb. (c^1) $3BeO,5SeO_2,3H_2O$, aus deren Mutterlauge die Verb. (c^3) $3BeO,7SeO_2,5H_2O$. — Die Verb. (c^4) $BeO,3SeO_2,2H_2O$ wird aus 100 T. der basischen Verb. α) und 378.5 T. SeO_2 bei 60° erhalten. — Sämtliche Salze besitzen die Form mkr. Nadeln; sie lösen sich schwer in k. und w. W., (c^1) bis (c^3) ist ll. in mit HCl angesäuertem W., (c^4) löst sich erst in verd. HCl. (c^2) verliert bei 100° nicht an Gewicht. NILSON.

	c^1)		NILSON.
3BeO	75.7	11.05	11.25
$5SeO_2$	555	81.06	80.07
$3H_2O$	54	7.89	
$3BeO,5SeO_2,3H_2O$	684.7	100.00	

	c^2)		NILSON.
BeO	25.2	9.50	8.77
$2SeO_2$	222	83.71	83.29
H2O	18	6.79	
$BeO,2SeO_2,H_2O$	265.2	100.00	

	c^3)		NILSON.
3BeO	75.7	8.02	8.30
$7SeO_2$	777	82.43	82.15
$5H_2O$	90	9.55	
$3BeO,7SeO_2,5H_2O$	942.7	100.00	

	c^4)		NILSON.
BeO	25.2	6.39	6.97
$3SeO_2$	333	84.48	83.37
$2H_2O$	36	9.13	
$BeO,3SeO_2,2H_2O$	394.2	100.00	

C. *Berylliumselenat.* $BeSeO_4,4H_2O$. — Wird aus der wss. Lsg. leicht in farblosen Kristallen erhalten. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.9602 : 1 : 0.9028. Kombination r{101} vorherrschendes Prisma, q{011}, c{001}, s{201}, o{111}. Durchkreuzungszwillinge nach (110). (101) : (10$\bar{1}$) = *93°32'; (011) : (01$\bar{1}$) = *95°51'; (101) : (011) = 57°16'; (111) : (101) = 34°55'; (111) : (011) = 33°20'; (111) : (11$\bar{1}$) = 75°0'. TOPSÖE; GROTH (*Chem. Kryst.* II, 1908, 412). D. 2.029. TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* 66, [2] (1871) 2). Verliert bei 100° 16.63 %, TOPSÖE, 16.90 % H_2O, ATTERBERG; ber. für 2 Mol. 16.02 %. — Ll. in Wasser.

	Berechnet von ATTERBERG.	TOPSÖE. Gefunden.	ATTERBERG. Gefunden.
BeO	11.25	12.27	11.15
Se	35.23		35.27

TOPSÖE fand 55.61 % SeO_3; ber. 56.64 %.

D. *Berylliumselenat mit Berylliumsulfat.* — Beide Verbb. bilden eine dimorphe Mischungsreihe; die Mischkristalle besitzen oktaedrischen Habitus. Sie sind mit dem tetragonalen Sulfat isomorph, falls sie auf 1 At. Se 7.33 oder mehr At. S enthalten; sie sind dagegen rhombisch und mit dem Selenat isomorph, wenn der Gehalt an S weniger als 4 At. auf 1 At. Se beträgt. TOPSÖE.

Beryllium und Fluor.

A. *Berylliumfluorid.* a) *Basisches.* $2BeO,5BeFl_2$. — Man erhitzt den Rückstand, welcher beim Eindampfen einer Lsg. von BeO in HFl hinterbleibt, auf 800°. Die hierbei entstehende, porzellanartige M. hat stets die gleiche Zus. — D. 2.3. Löst sich ganz klar in Wasser. LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [7] 16, (1899) 484).

			LEBEAU.	
Be	22.26	22.01	23.31	22.90
Fl	66.54	66.97	65.92	66.12
O	11.20	11.02	10.77	10.98 (Diff.)
$2BeO,5BeFl_2$	100.00	100.00	100.00	100.00

b) *Normales.* $BeFl_2$. — $MgFl_2$ zersetzt $BeSO_4$ unter B. von $BeFl_2$ beim Glühen. Cossa u. Pecile (*Z. Kryst.* 1, 211; *Ber.* 10, 1097; *J. B.* 1877, 251). — Verdampft man die Lsg. von $Be(OH)_2$ in wss. HFl in gelinder Wärme, so hinterbleibt eine durchsichtige, gummiartige M., welche unterhalb 60° klar bleibt, bei 100° unter Verlust von W. milchigweiß wird, sich dann wie Alaun aufbläht und, falls es nicht vorher völlig entwässert wurde, beim Glühen HFl abgibt. Auch nach dem Erhitzen ll. in Wasser. Die Lsg. schmeckt weniger süß als diejenige anderer Berylliumverbindungen. Berzelius (*Svensk. Vet. Akad. Handl.* 1823, 302). — Lebeau bestätigte diese Beobachtungen, konnte jedoch anstatt eines Sirups bei beständigem Rühren ein Pulver erhalten; dieses entsprach niemals genau der Zus. $BeFl_2$, sondern enthielt bis 3% zu wenig Be. Trocknete man es oberhalb 100°, so näherte es sich der ber. Zus. etwas mehr, ohne dieselbe zu erreichen. — 1. Der Eindampfrückstand einer Lsg. von BeO in HFl wird in einem Strome von HFl bei steigender Temp., schließlich bei lebhafter Rotglut behandelt. Lebeau. — 2. $2NH_4Fl,BeFl_2$ wird in einem Strome von trockenem CO_2 allmählich auf helle Rotglut erhitzt. Lebeau. — Glasartige, geschmolzene Masse. Leitet nicht die Elektrizität. Schmilzt wie Glas, ist bei 800° sehr dünnflüssig, verflüchtigt sich dabei merklich und gibt ein kristallinisches, sehr zerfließliches, weißes Sublimat. Löst sich in W. in allen Verhältnissen. Etwas löslich in absol. A., ll. in A. von 90%, die Lsg. gibt beim Abkühlen auf —23° eine weiße, kristallinische M., die bei gewöhnlicher Temp. schmilzt; löst sich auch in einer Mischung von A. und Aether. Lebeau. — $(Be(OH)_2,2HFl\,aq)$: 19.683 Kal. Peterson (*Z. physik. Chem.* 5, 259; *J. B.* 1890, 277).

Beim Erhitzen in O verwandelt es sich in Oxyfluorid. Schwefeldampf greift bei 75° nicht an. — Reagiert nicht mit wasserfreiem HFl und ist darin unlöslich. Konz. H_2SO_4 zersetzt in HFl und $BeSO_4$. — Alkalimetalle setzen bei Rotglut metallisches Be in Freiheit, doch ist die Rk. unvollkommen. Die Rk. mit K vollzieht sich lebhaft bereits unterhalb 500°, mit Li bei 650°, desgl. mit Mg, während Al unverändert schmilzt. Lebeau.

			Lebeau.	
Be	19.28	19.03	19.41	19.52
Fl	80.72	80.90	80.04	80.33
$BeFl_2$	100.00	99.93	99.45	99.85

B. *Ammoniumberylliumfluorid.* $2NH_4Fl,BeFl_2$. — 1. Aus den Komponenten. Marignac (*Arch. phys. nat.* [2] 46, (1873) 199). — 2. Man löst $Be(OH)_2$ in einer w. Lsg. von NH_4Fl, dampft ein und läßt erkalten. v. Helmolt (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 129). — Kleine, farblose Nadeln oder Prismen. v. Helmolt. Glänzende Kristalle des rhombischen Systems, isomorph mit $2KFl.BeFl_2$. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.5688 : 1 : 0.7367. Beobachtete Formen c{001}, m{110}, o{111}, b{010}, q{011}, k{021}. (010) : (110) = 60°22'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 48°28'; (001) : (011) = 36°23'; (001) : (021) = *55°50'; (111) : (011) = *46°12'; (110) : (021) = 65°51'. Marignac; Groth (*Chem. Kryst.* II, 1908, 342). Dekrepitiert beim Erhitzen, schmilzt dann und entwickelt Dämpfe von NH_4Fl. Marignac. — Die wss. Lsg. wird durch NH_3 nicht völlig gefällt. v. Helmolt.

		v. Helmolt.
$2NH_4$	29.73	29.82
Be	7.51	7.77
4Fl	62.76	62.64
$2NH_4Fl,BeFl_2$	100.00	100.23

Marignac findet 7.53% Be.

Beryllium und Chlor.

A. *Berylliumchlorid.* a) *Basisches.* — Sättigt man wss. HCl mit $Be(OH)_2$ und dampft zur Trockne ab, so hinterbleibt eine gummiartige M., welche

auf 100 T. Be 396 T. Cl enthält. Dasselbe Verhältnis, nämlich 392 T. Cl auf 100 T. Be, erhält man durch Sättigung einer sirupdicken Lsg. von $BeCl_2$ mit $BeCO_3$ (ber. für $BeO,BeCl_2$, 100 T. Be auf 384.6 T. Cl). ATTERBERG. — Kocht man die wss. Lsg. für sich oder mit $Be(OH)_2$, so fallen weiße Flocken einer noch stärker basischen Verb. aus, BERZELIUS; diese enthalten nach ATTERBERG 15.30% Be, 8.98% Cl; ber. für $4Be(OH)_2,BeCl_2,10H_2O$ 15.39% Be, 9.12% Cl, während dabei auf 3 Mol. $BeCl_2$ 2 Mol. BeO in Lsg. bleiben. ATTERBERG. Auch durch Fällen der k. Lsg. mit einer unzureichenden Menge NH_3 erhält man dasselbe oder ein ähnliches Oxychlorid, welches beim Auswaschen weiter zersetzt wird. ATTERBERG.

b) *Normales.* $BeCl_2$. α) *Wasserfrei.* — Schwach erhitztes Be verbrennt in Chlor mit starkem Glanze zu $BeCl_2$, welches hierbei sublimiert. WÖHLER. DEBRAY's dichtes Be verbrennt darin ohne lebhafte Lichtentwicklung. Ueber die Darst. völlig reinen Chlorides aus metallischem Be und Cl vgl. NILSON u. PETTERSSON (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, 1; *Ann. Chim. Phys.* [6] **9**, 554; *J. B.* **1886**, 59); auch HUMPIDGE (*Proc. Roy. Soc.* 39, 1; *J. B.* **1886**, 44). — 2. Durch Glühen von BeO mit Kohle in Chlor, vgl. S. 516. WÖHLER, BUSSY; oder durch Einw. eines Chlorstromes auf Be_2C, LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [7] **16**, (1899) 493); oder durch Glühen von BeO in CCl_4-Dämpfen. L. MEYER u. WILKENS (*Ber.* **20**, (1887) 681). — 3. Durch Glühen von BeO in HCl-Gas, DEBRAY; oder durch Glühen von BeO, $BeCO_3$ oder $BeSO_4$ mit NH_4Cl. H. ROSE (*Pogg.* **74**, (1848) 571). — 4. Durch Erhitzen von BeO in einem Gemisch von Cl und S_2Cl_2 unterhalb Rotglut. BOURION (*Compt. rend.* **145**, 62; *C.-B.* **1907**, II, 880). — Seidenglänzende Nadeln und Flocken, welche in der Wärme zu einer braunen Fl. schmelzen und bei höherer Temp. wieder in weißen Nadeln sublimieren. H. ROSE, WÖHLER. Schmilzt bei etwa 400°, verflüchtigt sich bei etwa 500°. POLLOK (*J. Chem. Soc.* 85, 603; *C.-B.* **1904**, II, 1243, 1593). Vergast sich bei 460° langsam, bei 1080° schnell. NILSON u. PETTERSSON. Schmp. etwa 601°. CARNELLEY (*Ber.* **17**, 1357; *J. B.* **1884**, 389). Schmp. 440°. LEBEAU. — Ueber die Dampfdichte und das Mol.-Gew. in Pyridin vgl. bei *Wertigkeit*, S. 522. — Verliert beim Verdampfen, obwohl sehr schön sublimierend, sogar in einer N-Atmosphäre etwas Chlor. V. MEYER (*Ber.* **14**, (1881) 1455); CARNELLEY u. O'SHEA (*Ber.* **17**, 1357; *J. B.* **1884**, 389). — Leitet in geschmolzenem Zustande gut die Elektrizität. HAMPE (*Chem. Ztg.* **11**, (1887), Nr. 54ff.; *Ber.* **21**, (1888) (Ref.) 162). — Löslich in A. und Ae., wl. in C_6H_6, $CHCl_3$, CCl_4 und CS_2. Verbindet sich mit NH_3 wie BeJ_2. Mit PH_3 entsteht in der Kälte eine weiße, sublimierbare Verb., welche durch W. zersetzt wird. In der Hitze entsteht ein dunkel gefärbtes Phosphid. Pyridin und andere organische Basen geben kristallisierte Verbb. Die FRIEDEL-CRAFT'schen Rkk. des $AlCl_3$ gibt das $BeCl_2$ nicht. — Beim Erhitzen im S-Dampf entsteht BeS und Chlorschwefel, H_2S liefert bei Rotglut gleichfalls BeS. LEBEAU. — Raucht und zerfließt an der Luft. In W. löst es sich unter Zischen und starker Wärmeentwicklung (vgl. β). ROSE; WÖHLER; BUSSY.

Eine Doppelverbindung von $BeCl_2$ mit KCl (oder NaCl) wird weder in wss. Lsg., WELCKOW (*Ber.* 7, (1874) 805) noch durch Destillation des Gemenges der Komponenten erhalten. DEBRAY.

			AWDEJEW.	
Be	11.51	13.28	11.74	12.37
2Cl	88.49	86.72	88.26	87.63
$BeCl_2$	100.00	100.00	100.00	100.00

β) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Lösungswärme von Be in HCl: 199.5 Kal. Lösungswärme von $BeCl_2$ in H_2O: 44.5 Kal. Daher Bildungswärme von $BeCl_2$: 155 Kal. Lösungswärme von $BeCl_2,4H_2O$: 0.85 Kal. Lösungswärme von $BeCl_2$ in absol. A.: 37.4 Kal. POLLOK. Die Lsg. von schneeweißem, eisenfreiem BeO in konz. HCl ist auffallenderweise grünlichgelb. Es ist dies jedoch auf Ggw. eines fremden, mittels der Ammoniumkarbonatmethode nicht entfernbaren Bestandteiles zurückzuführen. KRÜSS u. MORAHT (*Ber.* **23**, (1890) 729; *Ann.*

260, (1890) 172). — Aus der Lsg. erhält man die Verb. in undeutlichen Kristallen, VAUQUELIN, beim Verdunsten über konz. H_2SO_4 (besonders leicht bei Ggw. freier HCl, DEBRAY). Bildet anscheinend monokline Tafeln. Verliert bei 100° W. und HCl. ATTERBERG. Beim Glühen hinterbleibt BeO. BERZELIUS. — Zerfließlich, ATTERBERG; ll. in Alkohol. VAUQUELIN. Bildet mit wasserfreiem Ae. große, hexagonale Prismen der Formel $BeCl_2,2(C_2H_5)_2O$ ATTERBERG. Mit CsCl gibt es kein Doppelchlorid. WHEELER (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 277). Eine wss. Lsg. von

Verd. in g-Aeq. pro l.:	12	20	40	64	128	256	512
ist hydrolysiert zu %:	2.1	2.2	2.2	5.18	6.30	7.90	11.12

Die ersten drei Zahlen beziehen sich auf die Temp. von 40°, die letzten vier auf diejenige von 99.7°. LEY (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 199); BRUNER (*Z. physik. Chem.* **32**, (1900) 132). — Enthielt 45.80% Cl; ber. 46.60%. ATTERBERG.

B. *Berylliumchlorat.* — Die Lsg. dieser Verb. zersetzt sich beim Eindampfen. ATTERBERG.

C. *Berylliumperchlorat.* $Be(ClO_4)_2,4H_2O$. — Durch doppelte Umsetzung. Lange, sehr zerfließliche Nadeln, welche bei 100° Dämpfe von $HClO_4$ abgeben und beim Glühen BeO hinterlassen. ATTERBERG; MARIGNAC.

	Berechnet.	ATTERBERG. Gefunden.	
BeO	9.00	8.87	9.21
Cl	25.32	24.94	

Beryllium und Brom.

A. *Berylliumbromid.* $BeBr_2$. — 1. Be verbrennt im Bromdampfe bei gelindem Erhitzen unter B. von $BeBr_2$. WÖHLER. — 2. Man zersetzt Be_2C mit Brom oder Bromwasserstoffdampf und reinigt das entstehende $BeBr_2$ durch nochmalige Sublimation. LEBEAU. — Lange, weiße, schmelzbare, sehr leicht flüchtige Nadeln. WÖHLER. Schmp. 600°. CARNELLEY (*Ber.* **17**, 1357; *J. B.* **1884**, 389). Schmp. 490°; sublimiert bei dieser Temp. schon merklich. LEBEAU. Ueber die Dampfdichte vgl. *Wertigkeit*, S. 522. — Leitet in geschmolzenem Zustande gut die Elektrizität. HAMPE. — Löst sich in W. unter starker Wärmeentwicklung. WÖHLER. Aus dieser Lsg. erhielt BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 394) beim Eindampfen Kristalle; ATTERBERG vermochte dieselben nicht zu erhalten. — Löst sich in absol. A. und gibt damit eine kristallisierte Verb. Gibt Verbb. mit NH_3 und organischen Basen und verhält sich überhaupt wie $BeCl_2$ und BeJ_2. LEBEAU.

Ein basisches Bromid des Be wird von ORDWAY erwähnt.

In W. suspendiertes $Be(OH)_2$ wird von Br nur wenig unter B. von $BeBr_2$ und $Be(BrO_3)_2$ gelöst; eine bleichende Verb. entsteht hierbei nicht. BALARD.

B. *Berylliumbromat.* — Zerfließliche, gummiartige Masse. MARIGNAC.

Beryllium und Jod.

A. *Berylliumjodid.* BeJ_2. — Ein basisches Jodid wird von ORDWAY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **26**, (1858) 205) erwähnt. — 1. Pulverförmiges Be entzündet sich beim Erhitzen im Joddampfe, wobei weiße, schmelzbare, sehr flüchtige Nadeln von BeJ_2 entstehen. WÖHLER (*Pogg.* **13**, (1828) 577). Das nach DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, 5; *J. B.* **1855**, 356) dargestellte Be verbindet sich mit J bei dunkler Rotglut ohne deutliche Wärmeentwicklung. — 2. Man leitet über in einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr befindliches Be_2C bei 700° einen Strom von trockenem HJ; das entstehende BeJ_2 destilliert ab und kristallisiert an den kälteren Stellen. Es muß in einer Atmosphäre von

trockenem CO_2 aufbewahrt werden. LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [7] 16, (1899) 490). — Farblose Kristalle, sehr veränderlich an feuchter Luft. D.[15] 4.20. LEBEAU. Weniger flüchtig als $BeCl_2$. DEBRAY. Schmilzt bei 510°, verflüchtigt sich aber bereits vor dem Schmelzen erheblich. Sdp. 585° bis 595°. Unl. in C_6H_6, Toluol und Terpentinöl, ll. in CS_2. — Löst sich in W. unter starker Wärmeentwicklung, WÖHLER, und ist äußerst hygroskopisch; in zusammengeschmolzener Form ist es etwas weniger zerfließlich. LEBEAU. — Destilliert in H unverändert. Cl, Br und Fl geben die entsprechenden Halogenide. $(CN)_2$ gibt unterhalb Rotglut einen weißen, weniger flüchtigen Körper, wahrscheinlich $Be(CN)_2$. LEBEAU. — O zersetzt in der Hitze in BeO und Jod. DEBRAY. Die Rk. vollzieht sich unterhalb Rotglut unter Entflammung; auch der Dampf des BeJ_2 brennt an der Luft nach dem Anzünden. LEBEAU. Schwefeldampf verwandelt bei heller Rotglut in BeS. — In N läßt es sich unverändert destillieren, Phosphordampf reagiert unter B. einer Verb. von Be und P. Na reduziert bei 350°, K und Li bewirken bei derselben Temp. Erglühen. Mg setzt sich bei 450° um. Al, Ag, Cu und Hg sind bei der Erweichungstemperatur des Glases ohne Einw. — H_2S reagiert bei gelindem Erwärmen unter B. von HJ und BeS. — NH_3 wird in der Kälte zu $2BeJ_2,3NH_3$ absorbiert; vgl. unten. — Wasserfreie Alkohole lösen ohne merkliche Erwärmung, mit absol. A. sowie mit Ae. entstehen kristallisierte Additionsprodukte. Reagiert in der Kälte nicht mit CCl_4 oder C_2Cl_4, dagegen heftig mit Essigsäureanhydrid und Chloral. Anilin, Pyridin und andere Basen geben gut kristallisierte Prodd. LEBEAU.

			LEBEAU.	
Be	3.45	3.89	3.52	3.47
J	96.54	96.46	96.37	96.49
BeJ_2	99.99	99.95	99.89	99.99

B. *Berylliumjodat.* — Zerfließliche, gummiartige Masse. MARIGNAC.

C. *Berylliumperjodat.* $Be_3(JO_5)_2$, *mit* 11 *und* 13 *Mol.* H_2O. — Aus der Lsg. von $BeCO_3$ in wss. HJO_4 scheiden sich beim Einengen Kristallmassen aus, welche aus dicht aneinander gelagerten rechtwinkligen Tafeln bestehen und 11 Mol. H_2O enthalten a); aus der Mutterlauge wird durch Zusatz von $2BeO,SO_3,3H_2O$ die Verb. $Be_3(JO_5)_2,13H_2O$ b) als in W. l. schweres Kristallpulver gefällt. — a) verliert bei 100° 16.77 % H_2O; ber. für 6 Mol. 16.88 %. Zersetzt sich beim Kochen mit W. ohne sich vorher zu lösen, in basisches Salz, welches ausfällt und in eine Lsg. von saurem Salz, welche beim Abdampfen eine glasige M. hinterläßt. Ll. in HNO_3. — b) verliert bei 100° 21.27 %; ber. für 8 Mol. 21.32 %. — Die Lsg. von $Be(OH)_2$ in wss. HJO_4 schmeckt herbe, nicht süß. ATTERBERG (*Svensk. Vet. Akad. Handl.* 1873, 12, Nr. 5; *J. B.* 1873, 257; *Oefvers. Vet. Akad. Förh.* 1875, Nr. 7; *Bull. soc. chim.* [2] 24, (1875) 358).

	a) Berechnet.	ATTERBERG. Gefunden.	
BeO	11.83	11.86	11.67
J	39.67	39.60	

	b) Berechnet.	ATTERBERG. Gefunden.
BeO	11.14	11.23
J	37.59	37.21

D. *Berylliumjodid-Ammoniak.* $2BeJ_2,3NH_3$. — NH_3 wird von BeJ_2 in der Kälte sehr schnell zu $2BeJ_2,3NH_3$ absorbiert. — Weißes Pulver, an der Luft weniger veränderlich als BeJ_2. Bei gelindem Erhitzen absorbiert es weitere Mengen von NH_3 und gibt eine farblose Fl., die beim Erkalten kristallinisch erstarrt. LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [7] 16, (1899) 492).

E. *Jodtrichlorid-Berylliumchlorid.* $2JCl_3,BeCl_2,8H_2O$. — Man löst 5 g $BeCl_2,6H_2O$ in 5 g W. und 2 ccm HCl, D. 1.19, und fügt 13 g Jod hinzu. Diese Mischung stellt man in W. von 10° und leitet Cl ein. Darauf kühlt

man in einer Kältemischung bis zum Erstarren ab, streicht das Salz auf abgekühlten Thon und bringt es sofort in einen Exsikkator. — Goldgelbe, sehr hygroskopische Nadeln, die auch im Exsikkator in einer Atmosphäre von JCl_3 nur wenige Stunden beständig sind. WEINLAND u. SCHLEGELMILCH (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 140).

		WEINLAND u. SCHLEGELMILCH.	
Be	1.32	1.5	1.4
Cl	41.07	39.2	
J	36.74	37.0	
H_2O	20.87		
$2JCl_3,BeCl_2,8H_2O$	100.00		

Beryllium und Phosphor.

A. *Berylliumphosphid.* — Erhitztes Be brennt im Phosphordampfe unter lebhafter Feuererscheinung. Das entstehende graue Pulver entwickelt mit W. leicht entzündlichen PH_3. WÖHLER.

B. *Berylliumhypophosphit.* — Eine mit $Be(OH)_2$ gesättigte wss. Lsg. von H_3PO_2 hinterläßt im Vakuum eine dicke, schleimige M., welche später zu einer harten M. von muschligem Bruch eintrocknet. H. ROSE (*Pogg.* **12**, (1828) 86).

C. *Berylliumphosphit.* — Aus Ammoniumphosphit und NH_4Cl. Weißer Nd., welcher nach dem Trocknen beim Erhitzen in einer Retorte unter Feuererscheinung phosphorfreien H liefert. H. ROSE (*Pogg.* **9**, (1827) 39).

D. *Berylliumhypophosphat.* $Be_2P_2O_6,3H_2O$. — Durch Vermischen der h. Lsgg. von $Na_4P_2O_6$ mit $BeSO_4$. Reichlicher Nd., der sich beim Erkalten noch etwas vermehrt. Getrocknet pulvrig. — Verliert bei 230° bis 250° etwa die Hälfte seines Kristallwassers. RAMMELSBERG (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 158).

			RAMMELSBERG.
2Be	18	7.83	7.80
2P	62	27.00	27.51
6O	96	41.69	
$3H_2O$	54	23.48	
$Be_2P_2O_6,3H_2O$	230	100.00	

E. *Berylliumorthophosphat.* — Der aus Salzen des Be durch überschüssige Na_2HPO_4 gefällte Nd. schmilzt vor dem Lötrohr zu einer durchsichtigen Perle. VAUQUELIN. — a) *Normales.* $3BeO,P_2O_5$, *mit Wasser.* — Man fügt zu einer Lsg. von $BeSO_4$ eine solche von Na_2HPO_4, wobei der anfangs wieder verschwindende Nd. später bestehen bleibt. — Weißes, voluminöses Pulver mit 7 Mol. H_2O, welches bei 100° 20.72 % H_2O verliert (ber. für 4 Mol. 20.95 %) und beim Glühen nicht schmilzt. Löst man es in HNO_3 und fällt, nach dem Abstumpfen der freien S. mittels NH_3, durch Zusatz von Natriumacetat, so erhält man die gleiche Verb., aber wasserärmer. ATTERBERG. — Schüttelt man den aus $BeSO_4$ und Na_2HPO_4 entstehenden Nd. mit Essigsäure von 10 %, filtriert und erhitzt das Filtrat, oder erwärmt man direkt das Filtrat des Nd., so erhält man eine aus weißen, mkr. Kriställchen bestehende Fällung, welche die Zus. $3BeO,P_2O_5,4H_2O$ besitzt und bei 100° 1 Mol., die drei übrigen erst bei viel höherer Temp. verliert. SESTINI (*Gazz. chim. ital.* **20**, 313; *J. B.* **1890**, 545). — Beim Erhitzen mit Alkalisulfat verhält es sich wie $AlPO_4$, vgl. dieses. GRANDEAU (*Compt. rend.* **95**, 921; *J. B.* **1882**, 279; *Compt. rend.* **100**, 1134; *J. B.* **1885**, 436). — Das gefällte Phosphat löst sich etwas in reinem W., jedoch reichlicher als $AlPO_4$. 1 l Essigsäure von 2 % löst 0.55 g, 1 l Essigsäure von 10 % löst 1.725 g. Der in Lsg. gehende Teil enthält BeO und H_3PO_4 ungefähr im gleichen Verhältnis, wie der ungelöste Rückstand (vgl. dagegen $AlPO_4$); erhitzt man diese Lsg., so fällt ein basisches Phosphat aus. SESTINI.

		Atterberg.
BeO	23.22	23.39
P_2O_5	43.61	42.33
H_2O	33.17	32.89
$Be_3(PO_4)_2,6H_2O$	100.00	98.61

		Atterberg.	
BeO	22.00		
P_2O_5	41.33	41.68	41.80
H_2O	36.67	36.00	37.01
$Be_3(PO_4)_2,7H_2O$	100.00		

b) *Zweidrittel gesättigtes.* $2BeO,P_2O_5$, *mit Wasser.* — Aus der Lsg. von $Be(OH)_2$ in H_3PO_4 wird durch A. eine halbflüssige, allmählich fest und körnig werdende M. gefällt. Atterberg. Nach dieser Methode erhielt Scheffer (*Ann.* **109**, 144; *J. B.* **1859**, 139) eine durch W. zersetzbare, gummiartige M., welche nach dem Trocknen bei 100° 23.09 % BeO, 50.93 % P_2O_5 und 25.75 % H_2O enthielt; ber. für die Formel $5BeO,2P_2O_5,8H_2O$ 22.76 % BeO, 51.25 % P_2O_5, 25.99 % H_2O. — Durch Fällung einer vorher auf 150° erhitzten wss. Lsg. von $Be(NO_3)_2$ mit einer wss. Lsg. von Na_2HPO_4. Scheffer.

	Ber. von Kraut [1])	Scheffer.
2BeO	20.47	20.488
P_2O_5	57.62	57.583
$3H_2O$	21.91	21.934
$2BeO,P_2O_5,3H_2O$	100.00	100.005

	Ber. von Scheffer.	Scheffer.	Atterberg.
2BeO	15.871	15.655	
P_2O_5	44.576	44.588	44.96
$7H_2O$	39.553	39.568	39.86
$2BeO,P_2O_5,7H_2O$	100.000	99.811	

[1]) Bei Scheffer für diese Verb. keine Berechnung.

F. *Berylliumpyrophosphat.* $Be_2P_2O_7,5H_2O$. — $Na_4P_2O_7$ gibt in der Lsg. von $Be(NO_3)_2$ einen weißen, pulverigen Nd. Scheffer. Vgl. auch Natriumberylliumpyrophosphat.

		Scheffer.
BeO	17.894	17.918
P_2O_5	50.254	50.203
H_2O	31.852	31.888
$Be_2P_2O_7,5H_2O$	100.000	100.009

G. *Ammoniumberylliumorthophosphat.* — Fällt man die wss. Lsg. einer Verb. des Be mit einem großen Ueberschuß von $(NH_4)_2HPO_4$, löst den entstehenden Nd. in HCl, erwärmt, setzt NH_3 in Anteilen hinzu, wobei die Rk. höchstens neutral werden soll und erhitzt zum Kochen, so wird der anfangs schleimige Nd. dicht und kristallinisch. Hierbei scheidet sich das Be vollständig in Form dieser Doppelverbindung aus, während die Fl. noch stark sauer reagiert. — Enthält die Lsg. neben BeO wenig Al_2O_3, so kann man durch Zusatz von Citronensäure das Ausfallen des Al_2O_3 verhindern; ist dieses aber in größerer Menge vorhanden, so bleibt bei Zusatz von Citronensäure auch das BeO in Lsg., obgleich bei Abwesenheit von Al_2O_3 die Fällung des BeO durch Citronensäure nicht beeinträchtigt wird. — Leichtes, lockeres Pulver, welches beim Glühen NH_3 und H_2O verliert. Enthält nach dem Trocknen bei 100° 10.78 % NH_3 und läßt beim Glühen 76.1 % $Be_2P_2O_7$ als Rückstand. — Unl. in k., wl. in h. Wasser. Rössler (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 148).

H. *Berylliumnitrat mit Berylliumphosphat.* — Die Lsg. von $Be_3(PO_4)_2$ in HNO_3 liefert beim Einengen geringe Mengen von Kristallen einer wasserhaltigen Doppelverbindung. Scheffer.

Beryllium und Bor.

A. *Berylliumborid.* — Durch Schmelzen von BeO mit Bor. — Kristallinisch, von HNO_3 nicht angreifbar. Lebeau (*Compt. rend.* **123**, 818; *J. B.* **1896**, 518).

B. *Berylliumborat.* $5BeO,B_2O_3$. — BeO ist in geschmolzenem B_2O_3 nicht wesentlich löslich. Guertler (*Z. anorg. Chem.* **40**, 225; *C.-B.* **1904**, II, 399). Krüss u. Moraht (*Ber.* **23**, (1890) 735; *Ann.* **260**, (1890) 180). Durch Fällen von $BeSO_4$ mit Barymborat ließ sich kein Borat des Be darstellen. — Man versetzt eine chlorwasserstoffsaure Lsg. von $Be(OH)_2$ mit einer Lsg. von $Na_2B_4O_7$. Der entstehende

Nd. ist dem gefällten $Be(OH)_2$ äußerst ähnlich. Er entsteht auch durch Neutralisieren einer sauren Lsg. von $BeCl_2$ mittels Na_2CO_3 bei Ggw. von viel überschüssiger H_3BO_3. Krüss u. Moraht.

		Krüss u. Moraht. Mittel von 7 übereinstimmenden Analysen.
BeO	64.286	64.30
B_2O_3	35.714	35.70
$5BeO,B_2O_3$	100.000	100.00

Beryllium und Kohlenstoff.

Uebersicht: A. Berylliumcarbid, BeC_2, S. 542. — B. Berylliumkarbonat, S. 542. — C. Berylliumacetat, S. 543. — D. Berylliumacetylacetonat, $Be(C_5H_7O_2)_2$, S. 544. — E. Berylliumoxalat, S. 544. — F. Berylliumtartrat, S. 545. — G. Berylliumcyanid, $Be(CN)_2$ S. 546. — H. Ammoniumberylliumkarbonat, S. 546. — J. Berylliumacetat-Pyridin, $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$, $3C_5H_5N$, S. 547. — K. Ammoniumberylliumoxalat, S. 547. — L. Ammoniumberylliumtartrate und -racemate, S. 547. — M. Berylliumchlorid-Chinolin, $BeCl_2,2C_9H_7N,H_2O$, S. 548. — N. Berylliumborocarbid, $3Be_2C,B_6C$, S. 548.

A. *Berylliumcarbid.* Be_2C. — Eine innige Mischung von BeO mit dem halben Gewicht Zuckerkohle wird mit Terpentinöl zu Zylindern geformt und zuerst bei Rotglut, dann mittels eines Stromes von 950 Amp. und 45 Volt erhitzt. — Geschmolzene M., meist mit Graphit bedeckt; von kristallinischem Bruch und rötlicher Farbe. Besteht aus gelbbraunen, durchsichtigen Kristallen mit hexagonalen Flächen, ähnlich dem Al_4C_3. $D.^{15}$ 1.9; ritzt leicht Quarz. — Wird von Fl unter Erglühen in $BeFl_2$ verwandelt, im Chlorstrom verflüchtigt sich bei Rotglut $BeCl_2$ unter Erglühen, während C zurückbleibt. Br reagiert analog, jedoch bei etwas höherer Temp., J ist bei 800° ohne Einw. — O oxydiert bei Rotglut sowie in der Gebläseflamme nur oberflächlich. Schwefeldampf gibt unterhalb 1000° Sulfid. P und N greifen bei dunkler Rotglut nicht merklich an. — Gasförmige HFl bewirkt bei 450° lebhaftes Erglühen und B. von C und $BeFl_2$. HCl reagiert bei 600° ähnlich, jedoch weniger energisch; HBr reagiert wie HCl, dagegen gibt HJ erst bei 750° flüchtiges BeJ_2. — H_2O zersetzt unter B. von CH_4. Die Rk. ist in der Kälte träge, sogar bei Ggw. von etwas Säure, dagegen wird sie durch konz. h. KOH erheblich beschleunigt. — Konz. sd. H_2SO_4 wird unter Entw. von SO_2 reduziert; konz. HCl greift auch beim Kochen nur langsam an, desgl. HNO_3; in verd. Zustande lösen diese Säuren, ebenso wie HFl, allmählich vollständig. — Geschmolzenes KOH zersetzt unter Erglühen; $KClO_3$ und KNO_3 sind wirkungslos; $KMnO_4$ und PbO_2 oxydieren energisch. Lebeau (*Ann. Chim. Phys.* [7] **16**, (1899) 476; auch *Compt. rend.* **121**, (1895) 496).

			Lebeau.	
Be	60.21	59.53	59.17	60.91
C	39.79	40.47	40.83	39.09
Be_2C	100.00	100.00	100.00	100.00

Ueber die Formel vgl. übrigens Henry (*Compt. rend.* **121**, (1895) 600).

B. *Berylliumkarbonat.* a) *Basisches.* — $Be(OH)_2$ zieht beim Liegen an der Luft CO_2 an. Vauquelin (*Ann. Chim.* **26**, (1798) 155.) — Das aus $BeSO_4$ durch einen geringen Ueberschuß von konz. Na_2CO_3 gefällte Karbonat enthält in feuchtem, nicht ausgewaschenen Zustande 3 Mol. BeO auf 1 Mol. CO_2. Parkman (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **34**, (1862) 326). Gef. 63.47% BeO auf 36.53% CO_2; ber. 63.23% BeO, 36.77% CO_2. — Fällt man eine sd., normale Lsg. von $BeCl_2$ mit der ber. Menge einer gleichfalls normalen Lsg. von Na_2CO_3, wäscht den voluminösen Nd. aus und trocknet ihn im Vakuum,

so entspricht er der Zus. $5Be(OH)_2,BeCO_3,3H_2O$. Gef. 16.20 und 16.45 % Be, 17.84 % CO_2; ber. 16.13 % BeO, 17.72 % CO_2. SEUBERT u. ELTEN (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 53). — Die beim Erhitzen der Lsg. von $Be(OH)_2$ in wss. Ammoniumkarbonat ausgeschiedenen Ndd. sind sehr voluminöse, weich und fettig anzufühlende, glänzende Kristallpulver, die beim Erhitzen CO_2 verlieren. Sie lösen sich in wss. Alkalikarbonaten und in Ammoniumkarbonat, VAUQUELIN, auch in der Lsg. anderer Ammoniumverbindungen beim Kochen. BERZELIUS (*Schw.* **15**, (1815) 296; *Pogg.* **8**, (1826) 187). Sie lassen sich nicht frei von Ammoniumberylliumkarbonat erhalten. SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* **50**, (1840) 183); ATTERBERG. Sie verlieren beim Kochen mit Wasser CO_2, nicht beim Erhitzen auf 110°. WEEREN (*Pogg.* **92**, 91; *J. B.* **1854**, 336, 728).

	SCHAFFGOTSCH.		WEEREN.		WEEREN.	
	Bei 100°	a)	b)	c)	d)	e)
BeO	47.53	44.7	46.0	58.4	53.7	42.7
CO_2	17.58	26.3	17.2	14.4	16.6	13.2
H_2O	34.89	29.0	36.8	27.2	29.7	44.1

Die von SCHAFFGOTSCH durch Kochen abgeschiedene Substanz entspricht der Zus. $9BeO,2CO_2,9H_2O$; ber. 47.59 % BeO, 18.44 % CO_2, 33.94 % H_2O. — d) wurde bei 100°, die übrigen Substanzen über konz. H_2SO_4 getrocknet. a) durch kurzes Erhitzen gefällt, entspricht etwa der Zusammensetzung $3BeO,CO_2,3H_2O$; ber. 43.6 % BeO, 25.3 % CO_2, 31.1 % H_2O. b) durch Kochen gefällt, so lange noch NH_3 entweicht, entspricht der Zusammensetzung $9BeO,2CO_2,10H_2O$; ber. 45.85 % BeO, 17.77 % CO_2, 36.36 % H_2O. c) wurde noch $1^1/_2$ Stunden länger gekocht und entspricht der Zusammensetzung $21BeO,3CO_2,14H_2O$; ber. 57.96 % BeO, 14.44 % CO_2, 27.58 % H_2O. d) und e) sind aus wss. Lsgg. von $BeCl_2$ durch nicht überschüssiges Ammoniumkarbonat gefällt; sie bilden voluminöse Ndd., ähnlich dem $Be(OH)_2$. WEEREN.

b) *Normales.* $BeCO_3,4H_2O$. — Man leitet durch eine wss. Suspension von $Be(OH)_2$ anhaltend CO_2, filtriert in einer Atmosphäre von CO_2 und läßt in einer solchen verdunsten. — Durchsichtige, schnell verwitternde Kristallhaut. Verliert bei 100° sämtliches W., außerdem bei 100° ein sechstel, bei 200° die Hälfte des CO_2. — 100 ccm der Lsg. enthalten 64 mg BeO. KLATZO (*J. prakt. Chem.* **106**, (1869) 227).

			KLATZO.
BeO	25.22	17.86	19.79
CO_2	44	31.16	30.37
$4H_2O$	72	50.98	49.84
$BeCO_3,4H_2O$	141.22	100.00	100.00

C. *Berylliumacetat.* — Schon von VAUQUELIN als nicht kristallisierbare, durchsichtige, zähe, gummiartige M. von süßlich herbem Geschmack, ll. in W., beschrieben.

a) *Normales.* $Be(C_2H_3O_2)_2$. — Man erhitzt das „basische" Acetat (b)) mit der gleichen Menge Eisessig und dem fünf- bis sechsfachen Gewicht Essigsäureanhydrid zwei Stunden im Rohr auf 140°. Die entstandenen mikroskopisch kleinen, doppelbrechenden Blättchen werden abfiltriert, mit Ae. gewaschen und dann durch längeres Digerieren mit $CHCl_3$ von unverändertem Ausgangsmaterial getrennt. — Bei gewöhnlicher Temp. unl. in W., A., Ae., $CHCl_3$, Essigsäure und Kohlenwasserstoffen; löst sich allmählich in sd. Eisessig, doch kristallisiert beim Erkalten die Verb. b) aus. Dieselbe bildet sich auch beim Erhitzen bis zu der erst über 300° stattfindenden Zers. Bei längerem Kochen mit W. löst es sich fast klar; beim Eindampfen hinterbleibt unter teilweisem Entweichen von Essigsäure eine amorphe Masse. Bei gleicher Behandlung mit A. entsteht die Verb. b). Pyridin löst nicht, gibt aber beim Erhitzen im Rohr auf 120° die Verb. $Be_4O(CH_3CO_2)_6,3C_5H_5N$. STEINMETZ (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 217).

	Berechnet.	STEINMETZ. Gefunden.	
Be	7.16	7.20	7.24
C	37.77	37.93	37.92
H	4.95	4.71	4.95

b) $Be_4O(CH_3.CO_2)_6$. (*Sog. „basisches" Acetat von* Urbain u. Lacombe.) — Nach Glassmann (*Chem. Ztg.* **31**, 8; *C.-B.* **1907**, II, 707) aufzufassen als Salz einer Orthopolyessigsäure, welche sich durch Austritt von fünf Mol. W. aus sechs Mol. Orthoessigsäure gebildet hat und demnach achtbasisch sein muß; der gleichen Ansicht ist auch Steinmetz (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 217). — Löst man $Be(OH)_2$ in verd. Essigsäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt eine gummiartige Masse. Ordway (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **26**, (1858) 752). Löst man diese in sd. Eisessig, so erhält man beim Abkühlen kleine Nadeln, bei tieferer Temp. gut ausgebildete Oktaeder, während die Nadeln wieder verschwinden. Urbain u. Lacombe (*Compt. rend.* **133**, (1901) 874; **134**, (1902) 712). — Kubisch; Oktaeder. Beim Sublimieren bildet sich eine zweite doppelbrechende, wahrscheinlich rhombische Modifikation, die bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam in die einfachbrechende wieder übergeht. Steinmetz (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 218). D^4. 1.362. Parsons (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 721; *Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 400). — Schmilzt bei 283 bis 284° zu einer farblosen, beweglichen Fl., die bei gewöhnlichem Druck unverändert bei 330 bis 331° siedet. Dampfdichte 13.9; ber. 13.5. — Unl. in k. W., wird davon nicht benetzt; durch sd. W. wird es allmählich zersetzt. Ll. in A., kaum l. in Aether. Löst sich in sd. Eisessig, bei 17 % jedoch nur zu 1 %. Aeußerst ll. in $CHCl_3$. Bemerkenswert ist, daß sich diese „basische" Verb. beim Erhitzen in mit HCl-Gas gesättigtem Eisessig auf 150° nicht verändert. Urbain u. Lacombe. — Löst sich unverändert in PCl_3, $CHCl_3$, Aceton, Benzaldehyd, geschmolzener Monochloressigsäure, Malonsäure- und Acetessigester. — Von Lösungsmitteln sehr schwer angreifbar, besonders wegen seiner Oberflächenbeschaffenheit, welche Benetzung sehr erschwert. Konz. H_2SO_4 greift beim Kochen nur langsam an, HCl löst nicht merklich. Kann jedoch sofort hydrolysiert werden, wenn man die Acetonlösung mit Na_2CO_3 versetzt. Auch verd. Essigsäure löst schnell, aus welcher Lsg. Alkalien sofort $Be(OH)_2$ fällen. Eine mit wss. K_2CO_3 in Berührung befindliche Lsg. der Substanz in $CHCl_3$ gibt die Verb. allmählich an erstere ab, wobei sich dann $Be(OH)_2$ in weißen Flocken ausscheidet. — Konz. HNO_3 zerlegt ziemlich leicht. Haber u. van Oordt (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 465). — Addiert drei Mol. Pyridin (vgl. S. 547). Gibt auch beim Einleiten von NH_3 in die Aetherchloroformlösung einen ammoniakhaltigen Nd., der sich jedoch nicht analysenrein erhalten ließ. Steinmetz.

D. *Berylliumacetylacetonat.* $Be(C_5H_7O_2)_2$. — Man fällt eine Lsg. von $Be(OH)_2$ in schwacher Essigsäure mit der ber. Menge Acetylaceton, gelöst in Wasser. — Weißer, wohlkristallisierter Körper, swl. in k. W., leichter in h. Wasser. Ll. in k. A., kristallisiert daraus in schönen, rhombischen Prismen. — Schmp. 108°, sublimiert teilweise schon bei 100°, siedet unzersetzt bei 270° unter gewöhnlichem Druck. Dampfdichte gef. 7.26; 7.12; ber. 7.16. Combes (*Compt. rend.* **119**, (1894) 1221). — D^4. 1.168. Parsons.

	Berechnet.	Combes. Gefunden.
Be	4.38	4.44
C	57.94	57.93
H	6.76	6.95

E. *Berylliumoxalat.* — Die beim Verdunsten der wss. Lsg. hinterbleibende gummiartige M. besitzt von allen Verbb. des Be den süßesten Geschmack. Vauquelin.

a) *Basisches.* — Zwei von Atterberg beschriebene basische Berylliumoxalate, $Be(OH)_2,BeC_2O_4,H_2O$ und $6Be(OH)_2,BeC_2O_4.6H_2O$, sind jedenfalls keine chemischen Individuen. Das erste erhielt Atterberg durch Eindampfen einer Lsg. von $Be(OH)_2$ in $H_2C_2O_4$ als glasige M., das zweite durch Fällen einer solchen Lsg. mit Wasser. Rosenheim u. Woge (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 283) zeigten, daß eine Lsg. von $H_2C_2O_4$ in der Siedehitze auf 1 Mol. C_2O_3 2.8 Mol. BeO aufnehmen kann und daß diese Lsg. zu einer sirupösen M. eindunstet. Parsons u. Robinson (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 183; *J. Am. Chem. Soc.* **28**,

(1906) 555) beobachteten, daß die Lsgg. solcher basischen Salze stets durch W. gefällt werden, wenn sie mehr als 1.5 Mol. BeO auf 1 Mol. C_2O_3 enthalten. Verdünnt man eine Lsg., welche 2.85 Mol. BeO auf 1 Mol. C_2O_3 enthält, bei gewöhnlicher Temp. mit dem

	5	50	100	1000-fachen Vol. W.
so ist das in Lsg. bleibende Verh. von BeO : C_2O_3	2.1 : 1	1.9 : 1	1.74 : 1	1.5 : 1

Letztere Konzentration würde der ersten Verb. von Atterberg entsprechen. — Auch die durch W. hervorgerufenen Fällungen sind keine chemischen Individuen, da z. B. die Zus. der Mutterlauge fast allein von der Anfangskonzentration der $H_2C_2O_4$ abhängt und von der Basis nahezu unabhängig ist. Es läßt sich aus diesen und ähnlichen Tatsachen schließen, daß nur Hydroxyd feste Phase nach Einstellung des Gleichgewichts ist. Wollte man für die Ndd. Formeln geben, so müßten dieselben zwischen $20Be(OH)_2,BeC_2O_4$ und $35Be(OH)_2,BeC_2O_4$ stehen. — Mit großer Wahrscheinlichkeit sind sowohl die löslichen wie die unl. sog. basischen Oxalate des Be aufzufassen als feste oder fl. Lsgg. von $BeSO_4$ in $Be(OH)_2$, und nicht als chemische Individuen. Parsons u. Robinson.

b) *Normales.* BeC_2O_4. α) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Man erhitzt das Trihydrat auf 100 bis 105°. — Ist bei dieser Temp., wie auch an trockener Luft bei tieferen Tempp. beständig. Bei höheren Temperaturen verliert es langsam, bei 220° schnell H_2O. Oberhalb 220° zersetzt es sich; bei 350° geht es völlig in BeO über. Die Zers. beginnt bereits, bevor sämtliches W. ausgetrieben ist. Parsons u. Robinson (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 178; *J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 555).

β) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — 1. Man sättigt eine Lsg. von $H_2C_2O_4$ mit $Be(OH)_2$ ab, fügt dann dieselbe Menge $H_2C_2O_4$ nochmals hinzu und verdunstet über H_2SO_4. Rosenheim u. Woge. — 2. Behandelt man basisches Berylliumkarbonat mit überschüssiger $H_2C_2O_4$ und verdunstet, so erhält man anfangs Nadeln von Oxalsäure, darauf Kristalle von $BeC_2O_4,3H_2O$, welche aber etwa 0.2 Mol. Oxalsäure zuviel enthalten, die sich durch mehrfaches Umkristallisieren nicht völlig entfernen läßt. Setzt man aber zu der sauren Lsg. die ber. Menge basisches Berylliumkarbonat, so erhält man reine Kristalle. Ein Ueberschuß von 0.1% basischen Salzes verhindert die Kristallisation vollständig. Parsons u. Robinson. — Bald sehr schön ausgebildete, ll. Nadeln, bald quadratische Tafeln. Rosenheim u. Woge. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.8532 : 1 : 1.6625. Beobachtete Formen: o{111} und c{001} vorherrschend, q{011}, r{101}. (111) : (101) = *37°12'; (101) : (001) = *62°50'; (111) : (001) = 68°40'; (111) : (̄111) = 90°34'; (011) : (001) = 58°58'; Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* 25, (1902) 71). — Bei gewöhnlicher Temp. stabil. Verliert bei 110° 2 Mol. H_2O. Wyrouboff. Löst sich in weniger als seinem eigenen Vol. W. bei 100°; bei gewöhnlicher Temp. fast ebenso löslich. Reagiert stark sauer; Geschmack scharf süßlich. Die wss. Lsg. löst große Mengen von basischem Berylliumkarbonat. Parsons u. Robinson.

		Rosenheim u. Woge. Mittel.
BeO	16.55	16.47
C_2O_3	47.68	47.67
H_2O	35.76	35.86
$BeC_2O_4,3H_2O$	99.99	100.00

c) *Saures.* $2BeO,3C_2O_3,6H_2O$. — Beim Einengen einer Lsg. von 1 Mol. BeO und 2 Mol. $H_2C_2O_4$ kristallisiert zuerst $H_2C_2O_4$, später das saure Oxalat in schön ausgebildeten Prismen. Rosenheim u. Woge. — Parsons u. Robinson konnten diese Verb. nicht erhalten; vgl. $BeC_2O_4,3H_2O$.

		Rosenheim u. Woge. Mittel.
BeO	13.37	13.22
C_2O_3	57.76	58.09
H_2O	28.89	
$2BeO,3C_2O_3,6H_2O$	100.02	

F. *Berylliumtartrat.* a) *Basisches.* $Be_3H_2C_4O_7,7H_2O$. — Man sättigt eine wss. Lsg. von Weinsäure mit frisch gefälltem $Be(OH)_2$ vollständig in der Siedehitze und dampft ein. Nicht kristallisierende, glasige Masse. Drehung im 200 mm-Rohr bei 20°:

g wasserfreier Sbst. in 100 ccm Lsg.:	3.2605	1.63025	1.81512	0.4076
$[\alpha]_D$	90.46°	91.49°	93.53°	93.53°
$[M]_D$	171°	171.9°	176.8°	176.8°

Rosenheim u. Itzig (*Ber.* **32**, (1899) 3430).

	Berechnet.	Rosenheim u. Itzig. Gefunden.		
Be	8.75	8.54	8.53	8.49
C	15.27		15.29	

b) *Normales.* $BeH_4C_4O_6,3H_2O$. — Aus berechneten Mengen $Be(OH)_2$ und Weinsäure. Sehr kleine Kristalle. Verliert bei 100° 2 Mol. H_2O und zersetzt sich beim Verdampfen der Lsg. zur Sirupkonsistenz. Atterberg (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 162). — Leicht löslich. Vauquelin.

	Berechnet.	Atterberg. Gefunden.
BeO	11.93	12.25
$2H_2O$	17.05	17.27

G. *Berylliumcyanid.* $Be(CN)_2$. — Entsteht wahrscheinlich, wenn man Cyan unterhalb Rotglut über BeJ_2 leitet. Weiße M.; weniger flüchtig als BeJ_2; in W. klar löslich. Lebeau (*Ann. Chim. Phys.* [7] **16**, (1899) 491). — Durch Fällung einer Lsg. von $BeSO_4$ mit KCN erhielt Atterberg einen Nd., welcher kein Cyan enthielt. Durch Umsetzung von $Ba(CN)_2$ mit $BeSO_4$ entsteht eine nur Spuren von Cyanid enthaltende Lsg. Toczynsky (*Z. Chem.* **1871**, 276; *J. B.* **1871**, 359). — $Be(OH)_2$ löst sich nicht in wss. HCN. Toczynsky.

H. *Ammoniumberylliumkarbonat.* $3(NH_4)_2O,4BeO,6CO_2$. a) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — $BeCO_3$, Vauquelin (*Ann. Chim.* **26**, (1798) 155; *Crell. Ann.* **1798**, 2, 422), sowie $Be(OH)_2$, Gmelin (*Pogg.* **50**, (1840) 175), nicht aber geglühtes und entwässertes BeO, Schaffgotsch (*Pogg.* **50**, (1840) 183), Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, 5; *J. B.* **1855**, 356) lösen sich reichlich in wss. Ammoniumkarbonat; $Be(OH)_2$ löst sich am reichlichsten, wenn man es mit wss. Ammoniumkarbonat von D. 1.08 zehn Tage lang bei 15° stehen läßt. Joy (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **36**, 83; *J. prakt. Chem.* **92**, 229; *J. B.* **1863**, 676). Eine solche Lsg. scheidet bei längerem Stehen einen kleineren Teil, Joy, beim Kochen die Hauptmenge des BeO als Karbonat ab. Vauquelin. Wird sie bis zur beginnenden Trübung erwärmt, filtriert und dann mit A. versetzt, so erscheinen durchsichtige Kristalle der Doppelverbindung. — Riecht nicht nach NH_3, zersetzt sich aber an der Luft allmählich. Hinterläßt beim Glühen kristallinisches BeO. — Ll. in W., fast unl. in Alkohol. Debray.

		Debray.	
$(NH_4)_2O$	28.7	28.2	28.8
BeO	18.8	19.3	19.0
CO_2	49.0	47.7	48.7
H_2O	3.5	3.3	1.8
$3(NH_4)_2O,4BeO,6CO_2,H_2O$	100.0	98.5	98.3

b) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Man digeriert eine konz. Lsg. von Ammoniumkarbonat mit feuchtem $BeCO_3$ bis zur Sättigung in gelinder Wärme, erhitzt die klare Lsg. zwecks Zerstörung von überschüssigem Ammoniumkarbonat, filtriert und versetzt mit dem gleichen Vol. starkem A. Die sich langsam absetzenden, stark an der Glaswand haftenden Kristalle werden mit A.

gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Kristallinisches Pulver, das schwach nach NH_3 riecht. HUMPIDGE (*Proc. Roy. Soc.* 39, (1886) 14).

[Diese Verbb. sind jedenfalls auch keine Individuen; für sie gilt wahrscheinlich auch das für die basischen Sulfate, S. 530 und Oxalate, S. 545 Gesagte. EPHR.]

		HUMPIDGE.	
$(NH_4)_2O$	25.41	26.39	26.25
BeO	18.40	18.77	19.22
CO_2	43.00	42.13	43.16
H_2O	13.19	12.71	11.37
$3(NH_4)_2O,4BeO,6CO_2,3H_2O$	100.00	100.00	100.00

J. *Berylliumacetat-Pyridin.* $Be_4O(C_2H_3O_2)_6,3C_5H_5N$. — Man sättigt k. Pyridin schnell mit dem Acetat, worauf nach einigen Minuten Kristallisation erfolgt. Mit eiskaltem, wasserfreiem Ae. zu waschen. Riecht nach Pyridin; verliert an der Luft und über H_2SO_4 anfangs schnell, später langsamer Pyridin, so daß es nach sechs Monaten kaum noch 0.5 Mol. C_5H_5N enthält. Ll. in W.; die Lsg. trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung von $Be(OH)_2$. STEINMETZ (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 218).

	Berechnet.	STEINMETZ. Gefunden.	
Be	5.66	5.79	5.89
N	8.08	8.12	8.22
C	50.36	49.58	
H	0.51	0.55	

K. *Ammoniumberylliumoxalat.* a) *Basisches.* $(NH_4)_2O,2BeO,2C_2O_3,2.5H_2O$. — Eine Lsg. von $(NH_4)HC_2O_4$ wird in der Siedehitze in einer Platinschale mit $Be(OH)_2$ abgesättigt, filtriert und in verd. Zustande einige Zeit stehen gelassen, wobei sich überschüssig gelöstes $Be(OH)_2$ abscheidet. Alsdann wird abermals filtriert und über H_2SO_4 verdunstet. Die Verb. scheidet sich aus der sirupösen Lsg. in prismatischen Nadeln aus, die so hygroskopisch sind, daß sie während des Trocknens auf Thon zu einer glasigen M. zerfließen. — Vgl. übrigens die entsprechende Kaliumverbindung, S. 551. ROSENHEIM u. WOGE (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 290).

		ROSENHEIM u. WOGE. Mittel von 3 Anal.
$(NH_4)_2O$	17.87	17.87
BeO	17.18	17.77
C_2O_3	49.48	49.96
H_2O	15.46	14.40 (Diff.)
$(NH_4)_2O,2BeO,2C_2O_3,2.5H_2O$	100.00	100.00

b) *Normales.* $(NH_4)_2O,BeO,2C_2O_3$. — Man sättigt eine Lsg. von $(NH_4)HC_2O_4$ mit $Be(OH)_2$ oder $BeCO_3$ ab, filtriert, fügt nochmals das gleiche Quantum $(NH_4)HC_2O_4$ hinzu und verdunstet. ROSENHEIM u. WOGE; DEBRAY.

		ROSENHEIM u. WOGE. Mittel.
$(NH_4)_2O$	23.52	24.14
BeO	11.31	11.62
C_2O_3	65.15	65.26
$(NH_4)_2O,BeO,2C_2O_3$	99.98	101.02

DEBRAY fand im Mittel 21.67 % C, 3.66 % H; ber. 19.40 % C, 3.23 % H.

L. *Ammoniumberylliumtartrate und -racemate.* a) *Ammoniummonoberylliumtartrat.* $(NH_4)_2O,2BeO,2H_4C_4O_5,2H_2O$. — Man behandelt $Be(OH)_2$ in der Siedehitze mit einer wss. Lsg. von zwei bis drei Mol. $(NH_4)H_5C_4O_6$ und verdampft, wobei sich zuerst das überschüssige Ammoniumtartrat ausscheidet. Es hinterbleibt ein Sirup, welcher zu einer glasigen M. erstarrt, die mit kristallinischem Bruch zerspringt. Nach dem Pulvern über H_2SO_4 zu trocknen. — Die Best. der Drehung und der Vergleich derselben mit derjenigen der entsprechenden Kaliumverbindung zeigten, daß die Lsg.

beider Verbb. das gleiche Anion enthält, nämlich $Be_2C_8H_8O_{13}''$. Drehung im 200 mm-Rohr bei 20°:

g der wasserfreien Verb. in 100 ccm Lsg.:	1.9124	0.9562	0.4781	0.23905
$[a]_D$	67.97°	67.97°	67.97°	67.97°
$[M]_D$	125.8°	125.8°	125.8°	125.8°

Rosenheim u. Itzig (*Ber.* 32, (1899) 3424).

	Berechnet.	Rosenheim u. Itzig. Gefunden.	
NH_4	8.96	8.91	9.00
Be	4.48	4.46	4.46

b) *Ammoniumdiberylliumtartrat.* $(NH_4)_2O,4BeO,2H_4C_4O_5,8H_2O$. — Man sättigt die wss. Lsg. von $(NH_4)H_5C_4O_6$ in der Hitze mit $Be(OH)_2$ ab und dampft ein. — Mikrokristallinische Krusten. Ll. in Wasser. Das Be ist durch NH_3 direkt nachweisbar, dagegen deuten die Rkk. mit KCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$ usw., welche nicht sofort Ndd. geben, auf komplexen Charakter der Verb. Rosenheim u. Woge (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 299). Dies wird auch durch Best. der Drehung sowie durch Leitfähigkeitsbestimmung bei dem analogen Kaliumsalz bestätigt. $[M]_D^{20} = 241.7°$. Aus den Bestimmungen der Drehung bei verschiedener Konzentration folgt aber auch, daß die Dissoziation schon in verhältnismäßig konz. Lsgg. eine sehr weitgehende ist; das komplexe Anion ist der hydrolytischen Spaltung nur wenig unterworfen, denn die Werte für $[M]_D$ steigen mit wachsender Verd. nur schwach an. Es ist anzunehmen, daß in der Verb. ein Atom Be die Stelle von zwei Hydroxylwasserstoffgruppen der Weinsäure eingenommen hat. Rosenheim u. Itzig (*Ber.* 32, (1899) 3424).

		Rosenheim u. Woge.	
$(NH_4)_2O$	10.65	10.43	
BeO	20.49	20.34	20.17
C_2O_3	54.09	53.68	53.67
H_2O	14.77		
$(NH_4)_2O,4BeO,2H_4C_4O_5,8H_2O$	100.00		

	Berechnet.	Rosenheim u. Itzig. Gefunden.	
NH_4	6.43	6.59	6.54
Be	6.43	6.27	6.32
C	17.14	17.02	16.91

c) *Ammoniummonoberylliumracemat.* $(NH_4)_2O,2BeO,2H_4C_4O_5,2H_2O$. — Analog dem weinsauren Salz. Rosenheim u. Itzig (*Ber.* 32, (1899) 3431).

	Berechnet.	Rosenheim u. Itzig. Gefunden.	
NH_4	8.96	9.05	
Be	4.48	4.47	4.39

d) *Ammoniumdiberylliumracemat.* $(NH_4)_2O,4BeO,2C_4H_4O_5,8H_2O$. — Analog dem weinsauren Salz. Rosenheim u. Itzig.

	Berechnet.	Rosenheim u. Itzig. Gefunden.	
NH_4	6.43	6.50	
Be	6.43	6.73	6.81

M. *Berylliumchlorid-Chinolin.* $BeCl_2,2C_9H_7N,H_2O$. — $BeCl_2$ verbindet sich direkt mit C_9H_7N und schwillt damit zu einer weißen, voluminösen M. auf; zll. in h. C_9H_7N. Setzt man zu dieser Lsg. Ae., so scheidet sich die Verb. in schwach gelblich gefärbten Nadeln aus, die abgesaugt und mit Ae. gewaschen werden. Ziemlich hygroskopisch, leicht und klar löslich in A., unl. in Aether. Renz (*Z. anorg. Chem.* 36, (1903) 106).

	Berechnet.	Renz. Gefunden.
H	4.52	4.58
C	60.64	60.97
N	7.88	7.73

N. *Berylliumborocarbid.* $3Be_2C,B_6C$. — Man formt 75 T. BeO mit 45 T. B mittels A. zu kleinen Zylindern, trocknet diese bei 150° und er-

hitzt sie sieben bis acht Minuten lang in einem Kohletiegel mittels eines Stromes von 150 Amp. und 45 Volt. — Geschmolzene M., die an einigen Stellen noch unverändertes BeO enthält. Glänzende Kristalle von metallischem Glanz; D.[15] 2.4. — An der Luft beständig, oxydiert sich bei Rotglut nur oberflächlich. In reinem O entwickelt sich bei 700° CO_2, jedoch nur so lange, bis sich eine schützende Schicht von B_2O_3 gebildet hat. — In Cl verbrennt es bei 450° unter B. von C, BCl_3 und $BeCl_2$. Br reagiert ebenso; J ist bei der Erweichungstemperatur des Glases wirkungslos, bei höherer Temp. greift es ein wenig unter B. von BJ_3 und BeJ_2 an. — Schwefeldampf liefert bei Rotglut eine oberflächliche Schicht von BeS. — H_2O ist bei tagelanger Einwirkung wirkungslos. — Wss. Mineralsäuren, besonders HNO_3, lösen leicht; gasförmige Halogenwasserstoffsäuren greifen gleichfalls an. Lebeau (*Ann. Chim. Phys.* [7] **16**, (1899) 481).

		Lebeau.	
Be	32.33	32.83	32.54
B	39.17	39.18	39.12
C	28.49	27.99	28.34
$3Be_2C,B_6C$	99.99	100.00	100.00

Beryllium und Kalium.

Uebersicht: A. Kaliumberyllat, S. 549. — B. Kaliumberylliumsulfit, $K_2SO_3,2BeSO_3,9H_2O$, S. 549. — C. Kaliumberylliumsulfat, S. 550. — D. Kaliumberylliumfluorid, S. 550. — E. Kaliumberylliumphosphat, $KBePO_4$, S. 551. — F. Kaliumberylliumkarbonat, S. 551. — G. Kaliumberylliumoxalat, S. 551. — H. Kaliumberylliumtartrat, S. 552.

A. *Kaliumberyllat.* K_2BeO_2(?). — Schmelzendes KOH löst BeO leicht auf. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, 5; *J. B.* **1855**, 356). Die geschmolzene M. ist in W. löslich. Joy (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **36**, 83; *J. prakt. Chem.* **92**, 229; *J. B.* **1863**, 676). Nach Weeren (*Pogg.* **92**, 91; *J. B.* **1854**, 336, 728), sowie nach Atterberg (*Svensk. Vetensk. Akad. Handl.* **1873**, Nr. 5, 12; *J. B.* **1873**, 257) nimmt W. aus dieser Schmelze kein BeO auf. — Geglühtes BeO löst sich nicht in wss. KOH. Gmelin (*Pogg.* **50**, (1840) 175); Debray. Das mit NH_3 gefällte $Be(OH)_2$ ist nach dem Auswaschen mit k. oder h. W. ll. in wss. KOH; ebenso löst sich das durch wenig KOH gefällte $Be(OH)_2$ bei Zusatz eines Ueberschusses von KOH wieder auf, Gmelin; desgleichen lösen sich die Ndd., welche aus den Lsgg. des $Be(OH)_2$ in K_2CO_3, Gmelin, oder in Ammoniumkarbonat, Schaffgotsch (*Pogg.* **50**, (1840) 183), beim Kochen gefällt werden. — Das aus der KOH enthaltenden Lsg. gefällte $Be(OH)_2$ enthält K, verliert dieses aber beim Auswaschen. Schaffgotsch, Weeren.— Absol. alkoh. KOH wird bis zur Sättigung mit frisch gefälltem $Be(OH)_2$ digeriert, durch einen Silbertrichter über Asbest filtriert und über H_2SO_4 verdunstet. Sämtliche Operationen sind bei möglichstem Ausschluß von CO_2 vorzunehmen. Dennoch kristallisiert anfangs etwas K_2CO_3, vermischt mit $Be(OH)_2$. Filtriert man dann abermals ab, so kristallisieren bei weiterem Verdunsten schneeweiße, seidenglänzende Massen. Dieselbe Verb. läßt sich erhalten, wenn man in wss. Lsg. arbeitet, ist jedoch dann noch weniger rein. Man wäscht sie mit Alkohol. — Löslich in W., sll. in verd. k. HCl. Aeußerst hygroskopisch. Sehr leicht angreifbar durch das CO_2 der Luft, weshalb stets ein zu hoher Gehalt an K gefunden wurde. Gef. Verhältnis K : Be wie 2.34 und 2.61 : 1. Krüss u. Moraht (*Ber.* **23**, (1890) 732; *Ann.* **260**, (1890) 173).

B. *Kaliumberylliumsulfit.* $K_2SO_3,2BeSO_3,9H_2O$. — Man löst $Be(OH)_2$ in einer frisch bereiteten Lsg. von $KHSO_3$ durch Digestion auf dem Wasserbade, wobei noch überschüssiges SO_2 in Lsg. bleiben soll, und verdampft die Lsg. in einer Atmosphäre von SO_2 im Vakuumexsikkator. — Kristallinisch. Oxydiert sich sehr schnell und gibt in trockenem Zustande leicht SO_2 ab. Rosenheim u. Woge (*Z anorg. Chem.* **15**, (1897) 309).

		Rosenheim u. Woge.	
K_2O	18.88	18.94	18.95
BeO	10.03	10.75	10.43
SO_2	38.54	38.67	37.99
H_2O	32.53		
$K_2SO_3,2BeSO_3,9H_2O$	99.98		

C. *Kaliumberylliumsulfat.* a) *Normales.* $K_2SO_4,BeSO_4,2H_2O$. — Kristallisiert aus dem Gemisch von 14 T. K_2SO_4 und 15 T. $BeSO_4$ in Kristallrinden, Awdejew (*Pogg.* **56**, (1842) 101), in harten, weißen, matten Warzen, Marignac (*Arch. phys. nat.* [2] **46**, 193; *Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, 45; *J. B.* **1873**, 259). — Verliert bei 100° das W. langsam vollständig. Atterberg. Löst sich langsam, aber reichlich in W.; auch durch heftiges Glühen wird es nicht vollständig zersetzt. Awdejew.

	Berechnet von Atterberg.	Awdejew.	Atterberg.
K_2O	29.87	30.10	28.79
BeO	7.99	8.08	7.98
SO_3	50.73	49.75	50.07
H_2O	11.41	12.07	11.75
$K_2SO_4,BeSO_4,2H_2O$	100.00	100.00	98.59

Klatzo (*J. prakt. Chem.* **106**, 227; *J. B.* **1868**, 203; **1869**, 256, 1216) fand in einem bei —2 bis —3° angeschossenen Salze 28.24% K_2O, 7.50% BeO, 47.94% SO_3 und 16.31% H_2O; er nimmt einen Gehalt von 3 Mol. H_2O in demselben an.

b) *Saures.* $2K_2O,BeO,4SO_3,5H_2O$. — Wird aus der Mischung von K_2SO_4 und $BeSO_4$ durch Zusatz von verd. H_2SO_4 gefällt. Kristallpulver, wl. in k. W., langsam aber leichter löslich in h. Wasser. Debray. Aus der stark schwefelsauren Lsg. gleicher Mol. $BeSO_4$ und K_2SO_4 scheiden sich beim Verdunsten über konz. H_2SO_4 blumenkohlartige, aus feinen Nadeln gebildete Massen (der gleichen Verb.?) ab. — Verliert bei 100° 11.75, bei 300° noch 3.31% H_2O, ber. für 3 und 1 Mol. 11.55 und 2.89%; bei beginnender Rotglut entweicht der vierte Teil des SO_3. Atterberg.

		Atterberg (Mittel).
K_2O	30.21	29.99
BeO	4.04	4.24
SO_3	51.32	51.20
H_2O	14.43	15.06
$2K_2O,BeO,4SO_3,5H_2O$	100.00	100.49

D. *Kaliumberylliumfluorid.* a) $KFl,BeFl_2$. — Aus D, b) bei Ggw. eines großen Ueberschusses von $BeFl_2$. — Harte, glasige Rinden mit warzig kristallinischer Oberfläche. Schmilzt unterhalb Rotglut; liefert beim Umkristallisieren die Verb. b). Marignac.

			Marignac.
K	39.0	37.04	35.86
Be	9.3	8.83	8.92
3Fl	57.0	54.13	
$KFl,BeFl_2$	105.3	100.00	

b) $2KFl,BeFl_2$. — Beim Vermischen der Lsgg. von $BeCl_2$ und überschüssigem KFl fällt ein gallertartiger Nd. aus, welcher aus h. W. in kleinen Schuppen kristallisiert. Berzelius (*Schw.* **15**, (1815) 296; *Pogg.* **8**, (1826) 187). — Ebensolche Schuppen erhält man beim Einengen der gemischten Lsgg. von KFl und $BeFl_2$. Awdejew. — Meist harte Warzen und Krusten, bei langsamem Verdunsten dünne, sechsseitige Blättchen des rhombischen Systems. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.5708 : 1 : 0.7395. Beobachtete Formen: c{001}, b{010}, m{110}, o{111}, *{112}, k{021}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *59°26′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 48°38′; (111) : ($\bar{1}$11) = 87°39′; (001) : (111) = *56°10′; (001) : (021) = 55°56′; (021) : (111) = 49°14′. Marignac. Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 341). — Die Kristalle dekrepitieren beim Erhitzen und schmelzen bei Rotglut ohne Wasser-

verlust, AWDEJEW; sie lösen sich in etwa 50 T. W. von 20°, in 19 T. sd. Wasser. MARIGNAC.

	Berechnet von Krüss u. Moraht.	Awdejew.	Marignac.	Gibbs.	Krüss u. Moraht.
2K	47.80	47.49	46.21	47.76	47.670
Be	5.64	5.75	5.74	5.70	5.625
4Fl	46.56				46.705
$2KFl,BeFl_2$	100.00				100.000

E. *Kaliumberylliumorthophosphat.* $KBePO_4$. — Man erhitzt eine innige Mischung von 1 T. $Be_2P_2O_7$ mit 25 T. K_2SO_4 auf 800° bis 1000°; bei höherer Temp. würde Zers. zu kristallisiertem BeO stattfinden. Nach dem Auswaschen mit W. hinterbleibt ein schönes weißes Salz, welches aus glänzenden, bereits makroskopisch erkennbaren prismatischen Nädelchen besteht. Rhombisch. GRANDEAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 212). — Eine andere Verb. läßt sich durch Schmelzen von BeO mit KPO_3, $Na_4P_2O_7$ oder K_3PO_4 nicht erhalten. OUVRARD (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1333).

		Grandeau.	
K_2O	32.86	32.76	32.73
BeO	17.49	17.66	17.78
P_2O_5	49.65	49.58	49.49
$KBePO_4$	100.00	100.00	100.00

F. *Kaliumberylliumkarbonat.* — $BeCO_3$ löst sich in wss. K_2CO_3, GMELIN, geglühtes BeO, SCHAFFGOTSCH, sowie durch Kochen der alkal. Lsg. abgeschiedenes $Be(OH)_2$ löst sich darin nicht. GMELIN. Die Lsg. in K_2CO_3 scheidet beim Kochen um so kleinere Mengen von $Be(OH)_2$ ab, je konzentrierter sie ist, aber auch bei starker Verd. fällt das $Be(OH)_2$ nicht vollständig aus. Der Nd. besteht nach dem Auswaschen aus $Be(OH)_2$. GMELIN. — Aus der durch Digestion von überschüssigem $Be(OH)_2$ mit K_2CO_3 erhaltenen Lsg. werden durch A. kleine Kristalle einer Doppelverbindung $4K_2CO_3,4BeO,3CO_2$ abgeschieden. Diese lösen sich leicht in W. und werden beim Kochen damit nicht zersetzt. DEBRAY.

G. *Kaliumberylliumoxalat.* a) $K_2O,2BeO,2C_2O_3,2.5H_2O$. — Darst. analog derjenigen der Ammoniumverbindung nach ROSENHEIM u. WOGE (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 290) (vgl. S. 547); oder man sättigt die Lsg. von KHC_2O_4 mit $Be(OH)_2$, dampft auf dem Wasserbade bis zur B. einer Kristallhaut ein und läßt im Exsikkator erkalten. PHILIPP (*Ber.* 16, (1883) 752). — Große Kristalle von lebhaftem Glasglanz und starkem Lichtbrechungsvermögen. PHILIPP. Luftbeständig. Fällt schon aus ziemlich verd. Lsg. aus. ROSENHEIM u. WOGE. — Verliert sämtliches W. erst bei 260° bis 270° unter teilweiser Zers. PHILIPP. — Aus der Bestimmung der Leitfähigkeit bei 25° schließen ROSENHEIM u. WOGE, daß in der Verb. kein komplexes Salz vorliegt:

v:	32	64	128	256	512	1024
μ:	183.5	196.9	210.9	225.5	237.3	245.0
λ:	91.8	98.5	105.5	112.8	118.7	123.5

	Berechnet von Rosenheim u. Woge.	Philipp.	Rosenheim u. Woge (Mittel).
K_2O	28.14	27.44	28.01
BeO	15.01	14.99	15.08
C_2O_3	43.34	42.78	43.34
H_2O	13.51	13.83	13.57
$K_2O,2BeO,2C_2O_3,2.5H_2O$	100.00	99.04	100.00

b) $K_2O,BeO,2C_2O_3$. α) *Wasserfrei.* — Entsteht auf Zusatz von $BeCO_3$ zu einer Lsg. von KHC_2O_4. Swl. in Wasser. DEBRAY. Kristallform unbestimmbar. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 25, (1902) 71). — Vgl. a. unter C, a, 1, S. 516.

	Berechnet von Rosenheim u. Woge.	Debray.	Rosenheim u. Woge.
K_2O	35.74	35.7	35.31
BeO	9.50	9.8	9.88
C_2O_3	54.75	54.5	54.81
$K_2O,BeO,2C_2O_3$	99.99	100.0	100.00

β) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Entsteht analog der entsprechenden Ammoniumverbindung nach Rosenheim u. Woge (vgl. S. 547). Schön ausgebildete Kristalle. — Die Leitfähigkeit der wss. Lsg. zeigt, daß kein komplexes Salz vorliegt, denn sie setzt sich additionell aus den Leitfähigkeiten der Komponenten zusammen. Rosenheim u. Woge (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 292).

		Rosenheim u. Woge (Mittel).
K_2O	33.45	33.40
BeO	8.89	8.74
C_2O_3	51.24	50.86
H_2O	6.40	7.00
$K_2O,BeO,2C_2O_3,H_2O$	99.98	100.00

H. *Kaliumberylliumtartrat.* a) *Kaliummonoberylliumtartrat.* $K_2O,2BeO,2H_4C_4O_5,2H_2O$. — Darst. und Eigenschaften analog der entsprechenden Ammoniumverbindung (vgl. S. 547). Rosenheim u. Woge (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 305); Rosenheim u. Itzig (*Ber.* 32, (1899) 3424). — Molekulare Drehung bei 20°: 124.7°. Rosenheim u. Itzig.

		Rosenheim u. Woge.	
K_2O	21.15	20.69	20.76
BeO	11.26	11.01	11.49
$H_4C_4O_5$	59.48	60.01	
H_2O	8.11		
$K_2O,2BeO,2H_4C_4O_5,2H_2O$	100.00		

	Rosenheim u. Itzig. Berechnet.	Gefunden.
K	17.43	17.37
Be	4.05	4.12

b) *Kaliumdiberylliumtartrat.* $K_2O,4BeO,2H_4C_4O_5$, *mit* 5 *oder* 8 *Mol.* H_2O. — Darst., Eigenschaften und Konstitution der analogen Ammoniumverbindung (vgl. S. 548) entsprechend. Viel leichter löslich als diese; scheidet sich erst aus der sirupösen Mutterlauge in glänzenden, großen Prismen ab, die durch Umkristallisieren schwer zu reinigen sind. Rosenheim u. Woge; Rosenheim u. Itzig. — Molekulare Drehung bei 20°: 225.3°. Leitfähigkeit der wss. Lsg.:

v:	32	64	128	256	512	1024	
μ:	43.6	46.8	50.2	52.5	57.1	63.9	Rosenheim u. Itzig.

		Rosenheim u. Woge.		
K_2O	15.61	16.12	16.47	
BeO	16.61	15.84	15.62	16.10
$H_4C_4O_5$	43.86	48.08		
H_2O	23.92			
$K_2O,4BeO,2H_4C_4O_5,8H_2O$	100.00			

	Rosenheim u. Itzig. Berechnet für $K_2O,4BeO,2H_4C_4O_5,5H_2O$	Gefunden.	
K	14.23	14.07	13.97
Be	6.57	6.75	6.74
C	17.52	17.14	17.46

c) $KBeH_3C_4O_6$. — Verdunstet man eine Lsg. von 2 Mol. $KH_5C_4O_6$ und 1 Mol. $Be(OH)_2$, so kristallisiert anfangs $KH_5C_4O_6$, später $KBeH_3C_4O_6$ in sehr eigentümlichen, an Hefezellen erinnernden Formen. Diese spalten sich (mit W.?) in $KH_5C_4O_6$ und ein in zarten Nadeln kristallisierendes, stark basisches Salz. Toczynsky (*Z. Chem.* 1871, 277; *J. B.* 1871, 573).

d) $KBe_2HC_4O_6,1.5H_2O$. — Durch Kochen von $KH_5C_4O_6$-Lsg. mit überschüssigem $Be(OH)_2$ in hemimorph ausgebildeten Prismen. Toczynsky.

Beryllium und Rubidium.

Rubidiumberylliumoxalat. RbO,BeO,C_2O_3. — In W. wesentlich leichter löslich als die analoge Kaliumberylliumverbindung. Triklin; a : b : c = 1.0814 : 1 : 1.2575. α = 86°46′; β = 105°40′; γ = 78°40′. Beobachtete Formen: c{001}, b{010}, a{100}, o{111}, w{1$\bar{1}$1}, q{011}. Fast lauter Zwillinge nach {111}. (100) : (010) = 102°44′; (010) : (001) = *96°40′; (100) : (001) = *73°18′; (111) : (1$\bar{1}$1) = *69°48′; (111) : (010) = *63°26′; (111) : (001) = *51°22′; (1$\bar{1}$1) : (001) = 50°55; (011) : (001) = 55°5′; (111) : (100) = 51°16′; (1$\bar{1}$1) : (100) = 42°12′. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* 25, 71; *C.-B.* 1902, II, 631).

Beryllium und Lithium.

Lithiumberylliumoxalat. $Li_2O.BeO,2C_2O_3,2H_2O$. — Dünne Täfelchen, außerordentlich ll., das W. bei 110° verlierend. Monoklin prismatisch; a:b:c = 0.6163:1:1.5445; β = 91°42'. Tafeln von c{001} mit den Randflächen q{011}, i{112}, m{110}, *{121}. (110):(1$\bar{1}$0) = *63°18'; (110):(001) = 88°23'; (112):(1$\bar{1}$2) = 50°48'; (112):(001) = 54°49'; (121):(1$\bar{2}$1) = 97°8'; (121):(001) = 74°53'; (112):(121) = *26°20'; (011):(001) = *57°4'; (011):(110) = 63°0'. Wyrouboff.

Beryllium und Natrium.

A. *Natriumberyllat.* — Läßt sich in Form eines seideglänzenden, äußerst hygroskopischen und nicht analysenreinen Körpers nach der für Kaliumberyllat (S. 549) beschriebenen Methode darstellen. Krüss u. Moraht. $Be(OH)_2$ verhält sich gegen wss. NaOH wie gegen KOH. Die Löslichkeit von $Be(OH)_2$ ist stark abhängig von der Konzentration des NaOH, so daß die Lsg. wohl keine Verb. nach festen Verhältnissen enthält. Zwischen der Löslichkeit des $Be(OH)_2$ und der Konzentration des NaOH besteht jedoch keine Proportionalität, sondern es lassen sich Maxima und Minima bei bestimmten Konzentrationen nachweisen. Rubenbauer (*Z. anorg. Chem.* **30**, 331; *C.-B.* **1902**, I, 1194).

$BeCO_3$ löst sich in wss. Na_2CO_3. — Glüht man 100 T. geglühtes BeO 1½ Stunden lang mit überschüssigem Na_2CO_3, so entweichen nur 8.73 bis 9.53 T. CO_2; beim Auflösen der Schmelze gehen 22% des BeO in Lsg., die sich an der Luft wieder abscheiden. Schaffgotsch. Der Gewichtsverlust beim Schmelzen rührt nur von verdampfendem Na_2CO_3 her, auch enthält der Auszug der Schmelze kein Be in Lsg. Atterberg. — Kristalle, welche Klatzo als Natriumberylliumkarbonat untersuchte, bestanden aus verunreinigtem $Na_2CO_3,10H_2O$ (Gef. 1.17% BeO, 20.11% Na_2O, 62.59% H_2O; ber. 21.71% Na_2O, 62.92% H_2O) Atterberg. — Vor dem Lötrohr verhält sich BeO gegen Na_2CO_3, Borax und Phosphorsalz wie Y_2O_3. Berzelius.

B. *Natriumberylliumsulfat.* $2Na_2SO_4,3BeSO_4,12H_2O$. — Dampft man Lsgg., welche mindestens drei Mol. $BeSO_4$ auf 1 Mol. Na_2SO_4 enthalten, zur Sirupsdicke ein, so erhält man luftbeständige, dicht aufeinander kristallisierende Nadelsterne. — Verliert bei 100° 15.65% H_2O; ber. für 7 Mol. 15.45%. Atterberg.

		Atterberg.
Na_2O	15.20	16.05
BeO	9.27	9.66
SO_3	49.04	49.01
H_2O	26.48	26.49
$2Na_2SO_4,3BeSO_4,12H_2O$	99.99	101.11

C. *Natriumberylliumfluorid.* a) $NaFl,BeFl_2$. — Man löst ber. Mengen von Na_2CO_3 und $Be(OH)_2$ in wss. HFl und dampft ein. Lebeau (*Compt. rend.* **126**, 744; *C.-B.* **1898**, I, 879). Nach Marignac nur bei Ggw. eines großen Ueberschusses von $BeFl_2$ zu erhalten.

				Marignac.
Na	23	25.76	27.62	24.76
Be	9.3	10.41	9.05	9.65
3Fl	57.0	63.83		
$NaFl,BeFl_2$	89.3			

b) $2NaFl,BeFl_2$. — Darst. analog a). Lebeau. — Kleine, harte, stark glänzende, körnige Kristalle, die beim Erhitzen dekrepitieren und dann zu einer glasartigen M. schmelzen, welche beim Erkalten rissig wird und zu Pulver zerfällt. — Dimorph, rhombisch und monoklin. Marignac. Rhombisch bipyramidal. a:b:c = 0.8243:1:0.3693. Kombination von vorherrschend b{010} und r{101} mit m{110}. (010):(110) = *50°30'; (101):($\bar{1}$01) = 48°16'; (110):(101) = 71°37'. Marignac. — Monoklin prismatisch; a:b:c = 0.6929:1:0.9913; β = 99°20'. m{110}, kombiniert mit o{111}, w{11$\bar{1}$}, c{001}, ϱ{10$\bar{1}$}. (110):(1$\bar{1}$0):*68°44'; (011):(0$\bar{1}$1) = 88°44';

(111) : (1$\bar{1}$1) = 55°8′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *62°40′; (001) : (110) = *82°18′; (00$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 65°55′; (00$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$) = 61°27′. MARIGNAC. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 341).

			MARIGNAC.	
			Rhombisch.	Monoklin.
2Na	46.0	35.03	34.95	34.15
Be	9.3	7.08	7.20	7.20
4Fl	76.0	57.89		
$2NaFl,BeFl_2$	89.3	100.00		

D. *Natriumberylliumorthophosphat.* a) $NaBePO_4$. — Natürlich als *Beryllonit.* — Man löst BeO in geschmolzenem $(NH_4)NaHPO_4$ bis zur Sättigung, erhitzt auf Rotglut, läßt langsam erkalten, wobei die Temp. einige Zeit auf dunkler Rotglut erhalten wird, und zieht den Rückstand mit W. oder verd. HCl aus. WALLROTH (*Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 318). Auch bei Anw. von $Na_4P_2O_7$, nicht aber von Na_3PO_4 (vgl. b) erhältlich, besonders bei Ggw. von NaCl. OUVRARD (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1334). — Hexagonale Tafeln. WALLROTH. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.5724 : 1 : 0.5490. Sehr flächenreiche Kristalle; vorherrschend: c{001}, a{100}, b{010}, e{101}, w{121}, v{111}, ε{011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 59°34½′; (001) : (101) = 43°48′; (001) : (011) = 28°46′; (001) : (111) = *47°51½′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 43°14′; (111) : ($\bar{1}$11) = 80°6½′; (001) : (121) = 55°33′. Sehr vollkommen spaltbar nach c, deutlich nach a, unvollkommen nach m. DUNA (GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 822). — D^{20}. des natürlichen 2.845, DANA (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, 290; *J. B.* **1888**, 559); des künstlichen 2.72. OUVRARD. — Wl. in k. Säuren, unl. in Essigsäure, ll. in h. Säuren. Auf dem Platinblech nicht schmelzbar. WALLROTH.

	Berechnet.	WALLROTH. Gefunden.	
BeO	19.69	19.94	19.97
P_2O_5	55.91	56.36	56.50

b) $Na_4Be(PO_4)_2$. — Aus der Schmelze von BeO in Na_3PO_4. Perlmutterglänzende Blätter. OUVRARD.

E. *Natriumberylliumpyrophosphat.* — Bereits von PERSOZ (*Ann.* **65**, (1848) 174) erwähnt. — Eine wss. Lsg. von $Na_4P_2O_7$ löst $Be_2P_2O_7$; in einer Lsg. von $BeSO_4$ gibt $Na_4P_2O_7$ erst dann einen Nd., wenn ¾ der zur Umsetzung erforderlichen Menge zugesetzt sind, und zwar erstarrt die Fl., nachdem vorher eine schwache Trübung eingetreten ist, zu einer Gallerte. Die Lsgg. werden durch $(NH_4)_2S$ nicht gefällt. ATTERBERG.

F. *Ammoniumnatriumberylliumorthophosphat.* $(NH_4)_2O,Na_2O,BeO,P_2O_5,7H_2O$. — Man versetzt die Lsg. von $Be(NO_3)_2$ mit NH_4Cl, darauf mit Na_2HPO_4. — Weißer, körnig kristallinischer Niederschlag. SCHEFFER (*Ann.* **109**, 144; *J. B.* **1859**, 139).

	Berechnet von KRAUT.		SCHEFFER.
$(NH_4)_2O$	52	12.77	12.779
Na_2O	58.1	15.24	15.194
BeO	25.2	6.19	6.220
P_2O_5	142	34.86	34.873
$7H_2O$	126	30.94	30.816
$(NH_4)_2O,Na_2O,BeO,P_2O_5,7H_2O$	407.3	100.00	99.882

Bei SCHEFFER keine Berechnung.

G. *Natriumberylliumoxalat.* a) *Basisches.* $Na_2O,2BeO,2C_2O_3,5H_2O$. — Darst. und Eigenschaften analog denjenigen des entsprechenden Ammonium- (S. 547) und Kaliumsalzes (S. 551). — Nicht zerfließlich, aber leichter löslich als die Kaliumverbindung. Gut ausgebildete Kristalle. ROSENHEIM u. WOGE (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 290).

		ROSENHEIM u. WOGE. Mittel.
Na_2O	17.91	17.73
BeO	14.45	14.33
C_2O_3	41.61	41.42
H_2O	26.01	26.52 (Diff.)
$Na_2O,2BeO,2C_2O_3,5H_2O$	99.98	100.00

b) *Normales.* $Na_2O,BeO,2C_2O_3,H_2O$. — Darst. und Eigenschaften wie die der Ammonium- und Kaliumverbindung (S. 547 und 552). Schön ausgebildete Kristalle. ROSENHEIM u. WOGE. — WYROUBOFF erhielt die Verb. mit etwas höherem Wassergehalt ($^5/_3$ Mol.). Dieselbe verliert das W. bei 120° nur schwer und wahrscheinlich nicht vollständig. WYROUBOFF.

		ROSENHEIM u. WOGE. Mittel.
Na_2O	24.89	24.77
BeO	10.04	10.14
C_2O_3	57.85	57.84
H_2O	7.22	7.25 (Diff.)
$Na_2O,BeO,2C_2O_3,H_2O$	100.00	100.00

H. *Natriumberylliumtartrate.* a) *Natriummonoberylliumtartrat.* $Na_2O,2BeO,2H_4C_4O_5,3H_2O$. — Analog der entsprechenden Ammoniumverbindung. (S. 547). ROSENHEIM u. ITZIG (*Ber.* **32**, (1899) 3424).

	Berechnet.	ROSENHEIM u. ITZIG. Gefunden.	
Na	10.70	10.40	10.59
Be	4.19	4.11	4 08

b) *Natriumdiberylliumtartrat.* $Na_2O,4BeO,2H_4C_4O_5,8H_2O$. — Darst. und Eigenschaften analog der entsprechenden Ammoniumverbindung. ROSENHEIM u. WOGE (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 301). — Molekulardrehung bei 20°: 225.1°. — Leitfähigkeit:

v:	32	64	128	256	512	1024	
μ:	38.6	40.7	43.6	45.9	53.4	59.3	ROSENHEIM u. ITZIG.

		ROSENHEIM u. WOGE.
Na_2O	10.87	10.61
BeO	17.54	17.15
$H_4C_4O_5$	46.32	46.45
H_2O	25.26	25.43 (Diff.).
$Na_2O,2BeO,2H_4C_4O_5,8H_2O$	99.99	100.00

	Berechnet.	ROSENHEIM u. ITZIG. Gefunden.	
Na	8.07	8.01	7.85
Be	6.32	6.18	6.24
C	16.84	17.18	17.02

Beryllium und Calcium.

$Ca_3(PO_4)_2,CaFl_2,Be_3(PO_4)_2,BeFl_2$. — Kommt in der Natur als *Herderit* vor. Näheres über das sehr seltene Mineral: MACKINTHOSH (*Chem. N.* **49**, 149; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 27, 135; *C.-B.* **1884**, 420). Das Fl des Herderits ist z. T. auch durch OH ersetzt. PENFIELD u. HARPER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **33**, 107); *Ber.* **19**, (1886) (Ref.) 797).

Fritz Ephraim.

ALUMINIUM.

Aeltere, grundlegende Arbeiten über das Aluminium:

MARGGRAF. *Dessen Schriften* **1**, 199, 212, 226.
BERGMAN. *Opuscula* **1**, 279 (de confectione aluminis).
SCHEELE. *Opuscula* **2**, 67; *Crell. N. Entd.* **3**, 174 (De silice, argilla et alumine).
TH. DE SAUSSURE. *J. Phys.* 52, 290; *Scher. J.* **7**, 444.
CLÉMENT u. DESORMES und THÉNARD u. ROARD. *Ann. Chim.* **57**, (1806) 327; **59**, (1806) 58; *N. Gehl.* 2, 364.
ÖRSTED. *Oefvers. K. Danske Vidensk. Selsk. Förh.* **1824** *till* **1825**, 15; *Ferussac Bull. des sc. Mathem.* **1826**, 275; *Berzel. J. B.* 6, 118.
WÖHLER. *Pogg.* **11**, (1827) 146; *Berzel. J. B.* **8**, 108; *Oefvers. K. Vetensk. Akad. Förh.* **1845**, 25; *Ann.* **53**, (1845) 422; *Berzel. J. B.* **25**, 145.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *Compt. rend.* **38**, (1854) 279; **39**, (1854) 321, 535, 901; *Ann. Chim. Phys.* [3] **43**, (1855) 5; *J. B.* **1854**, 327, 330. — *Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1856) 415; *J. B.* **1855**, 349; **1856**, 337.
BUNSEN. *Pogg.* **92**, 648; *J. B.* **1854**, 328.
H. ROSE. *Pogg.* **96**, 152; *J. B.* **1855**, 350.

Uebersicht: A. *Geschichte*, S. 556. — B. *Vorkommen*, S. 556. — C. *Verarbeitung der Rohmaterialien*, S. 558. — D. *Darstellung des Metalls*, S. 567. — E. *Physikalische Eigenschaften*, S. 572. — F. *Chemisches Verhalten*, S. 575. — G. *Atomgewicht*, S. 583. — H. *Allgemeines über die Verbindungen des Aluminiums*, S. 584. — J. *Analytisches*, S. 587.

A. Geschichte. — Der Name *alumen* galt bei den Römern nicht ausschließlich für den heutigen Alaun, welcher zuerst von PARACELSUS charakterisiert und von den „Vitriolen" unterschieden wurde. Der Alaun kam bis ins 15. Jahrhundert aus dem Orient nach Europa. Die Alchymisten betrachteten den Alaun als Verb. der Schwefelsäure mit einer „Erde". STAHL und andere hielten diese Erde für Kalkerde, MARGGRAF zeigte im Jahre 1754, daß sie von dieser verschieden und im Thon, in welchem GEOFFROY sie 1728 nachgewiesen hatte, an Kieselsäure gebunden sei. — Nachdem sich DAVY sowie BERZELIUS vergeblich bemüht hatten, das metallische Aluminium darzustellen, gelang dies WÖHLER 1827 unter Anw. des von ÖRSTED im Jahre vorher entdeckten $AlCl_3$. Er erhielt das Al anfangs als Pulver und in zinnweißen Flittern, später (1845) in stecknadelknopfgroßen Kugeln. Die technische Darst. des Metalls verdankt man H. ST.-CLAIRE DEVILLE, welcher sich seit 1854 mit dieser Aufgabe beschäftigte, doch ist dieselbe erst seit etwa 25 Jahren so rationell gestaltet worden, daß das Metall allgemeine Anwendung finden kann; vgl. hierüber S. 564.

B. Vorkommen. — Die Verbb. des Al finden sich im Mineralreiche sehr weit verbreitet und in sehr großer Menge. — Nach CLARKE (*Chem. N.* **61**, 31; *J. B.* **1890**, 416) enthält der feste Teil einer zehn Meilen dicken Schicht der Erdrinde 7.81% Al; zieht man die Atmosphäre mit in Rechnung, so beträgt der Gehalt 7.26%. — Ueber Vorkommen auf der Sonne: CORNU (*Compt. rend.* **86**, 101, 983; *J. B.* **1878**, 185).

Die *hauptsächlichsten Aluminiummineralien* sind die folgenden (Zusnmmenstellung teilweise nach GROTH, *Tabellar. Uebersicht der Mineralien*):

Oxyd. — Korund, Al_2O_3 (Rubin, Saphir, Schmirgel).

Hydroxyde. — Hydrargillit, $Al(OH)_3$. — Diaspor, $AlO(OH)$. — Bauxit, $Al_2O(OH)_4$. — Hydrotalcit (Völkerit), $Al(OH)_3,3Mg(OH)_2,3H_2O$. — Namaqualit, etwa $Al(OH)_3,2Cu(OH)_2,2H_2O$.

Haloidsalze. — Fluellit, $AlFl_3,H_2O$. — Kryolith, $3NaFl,AlFl_3$. — Chiolith, $5NaFl,3AlFl_3$. — Prosopit, $2Al(Fl,OH)_3,Ca(Fl,OH)_2$. — Pachnolith und Thomsenolith, $AlFl_3,NaCaFl_3,H_2O$. — Gearksutit, $Al(Fl,OH)_3,CaFl_2,H_2O$. — Ralstonit, $3Al(Fl,OH)_3,(Na_2,Mg)Fl_2,2H_2O$.

Karbonat. — Dawsonit, $Al(OH)_2NaCO_3$.

Sulfate. — Keramohalit, Haarsalz, $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$; im Tecticit, Braunsalz, mit Fe_2O_3. — Aluminit, $Al_2(SO_4)(OH)_4,7H_2O$. — Cyprusit, $Al(FeO)_7(SO_4)_5,7H_2O$. — Felsöbanyit, $(Al_2(SO_4)(OH)_4,2Al(OH)_3,5H_2O$. — Paraluminit, $Al_2(SO_4)(OH)_4,2Al(OH)_3,10H_2O$. — Alaun, $RAl(SO_4)_2,12H_2O[R = NH_4,K,Na]$ (Mendozit), Mg (Pickeringit), Mn (Bosjemanit, Apjohnit), Fe (Halotrichit, Haarsalz), Zn, Fe, Mn (Dietrichit). — Sonomait, $Al_2Mg_3(SO_4)_6,33H_2O$. — Dumreicherit, $Al_2Mg_4(SO_4)_7,36H_2O$. — Plagiocitrit, $(Al,Fe)_3,(Fe,Mg,Ni,Co)(K,Na)(OH)_6,21H_2O$. — Ettringerit, $Al_2Ca_6(OH)_{12}(SO_4)_3,24H_2O$. — Klinophäit, $(Fe,Al)_2(Fe,Mg,Ni,Co)(K,Na)_8(OH)_6(SO_4)_5,5H_2O$. — Voltait, $(Fe,Al)_4(Mg,Fe,K_2,Na_2)(OH)_2(SO_4)_{10},14H_2O$. — Zinkaluminit, $(AlOH)SO_4,Zn_3(AlO_3)_2,8H_2O$. — Lettsomit, Cyanotrichit, $Cu_2Al_2(OH)_4(SO_4)_3,Cu_3(AlO_3)_2,5Cu(OH)_2,13H_2O$. — Woodwardit, $Cu_2Al_2(OH)_4(SO_4)_3,Cu_6(AlO_3)_4,3Cu(OH)_2,18H_2O$.

Aluminate. — Spinell, $Mg(AlO_2)_2$. — Eisenspinell, Pleonast, $[(Al,Fe)O_2]_2(Mg,Fe)$. — Hercynit, $Fe(AlO_2)_2$. — Chromspinell, Picotit, $[(Al,Cr,Fe)O_2],(FeMg)$. — Zinkspinell, Gahnit, $(AlO_2)_2(Fe,Zn)$. — Dysluit $[(Al,Fe)O_2]_2(Zn,Mn)$. — Chrysoberyll, Alexandrit, $Be(AlO_2)_2$.

Silikate. — Vgl. Kap. Silicium, Bd. III, 1.

Borate. — Jeremejewit, $(AlO)BO_2$. — Rhodizit, $K(AlO)_2(BO_2)_3$.

Phosphate, Arsenate. — Amblygonit, Montebrasit, $LiAl(Fl,OH)PO_4$. — Durangit, $Na(AlFl)AsO_4$. — Augelith, $(Al_2(OH)_3PO_4$. — Trolleit, $Al_4(OH)_3(PO_4)_3$. — Lazulith, $(AlOH)_2(Mg,Fe,Ca)(PO_4)_2$. — Cirrolith, $Al_2Ca_3(OH)_3(PO_4)_3$. — Tavistockit, $Al_2Ca_3(OH)_6(PO_4)_2$. — Synadelphit, $2(Mn,Al)AsO_4,5Mn(OH)_2$. — Hämatolith, Diadelphit, $(Al,Mn)AsO_4,4Mn(OH)_2$. — Berlinit, $AlPO_4,{}^1/_4H_2O$. — Variscit, Callait, $AlPO_4,2H_2O$. — Barraudit, $(Fe,Al)PO_4,2H_2O$. — Callainit, $AlPO_4.2{}^1/_2H_2O$. — Zepharovichit, $AlPO_4,3H_2O$. — Gibbsit, $AlPO_4.4H_2O$. — Liskeardit, $(Al,Fe)AsO_4,8H_2O$. — Henwoodit, $Al_4CuH_{10}(PO_4)_8,6H_2O$. — Wawellit, $(AlOH)_3(PO_4)_2,4.5H_2O$. — Kalait, Türkis, $Al_2(OH)_3PO_4,H_2O$. — Peganit, $Al_2(OH)_3PO_4,1.5H_2O$. — Fischerit, $Al_2(OH)_3PO_4,2.5H_2O$. — Evansit, $Al_3(OH)_6PO_4,6H_2O$. — Eosphorit, $Al(OH)_2(Mn,Fe)PO_4,H_2O$. — Childrenit, $Al(OH)_2(Fe,Mn,Ca)PO_4,H_2O$. — Chalkosiderit, $(Fe,Al)_2(FeO)_4Cu(PO_4)_4.8H_2O$. — Lirokonit, Linsenerz, $Al_4Cu_9(OH)_{15}(AsO_4)_5,20H_2O$. — Goyazit, $Al_{10}Ca_3P_2O_{23},9H_2O$. — Hitchcockit, $Al_4PbP_2O_{12},9H_2O$. — Svanbergit, $(AlO)_6(CaOH)Na_3(PO_4)_2(SO_4)_2.3H_2O$.

Organisches Mineral. — Honigstein, Mellit, $Al_2C_{12}O_{12},18H_2O$.

In Wässern. — Viele natürlich vorkommende Wässer, besonders Mineral- und Flußwässer enthalten Al_2O_3, meist jedoch nur in Spuren, höchstens in einigen mg im Liter. Größere Mengen Al_2O_3 finden sich in vulkanischen Quellen, namentlich wenn dieselben freie H_2SO_4 enthalten, in dem Wasser der Solfataren und den Grubenwässern der Steinkohlengruben. Beispielsweise beträgt der Gehalt an $Al_2(SO_4)_3$ im Liter: Mineralwasser von Cransac (Depart. des Aveyron) 0.368 g. Henry u. Poumarède (*J. chim. méd.* [3] **6**, 314; *J. B.* **1850**, 628); W. einer Therme von Paramo de Ruiz (Neu Granada) 1.66 g. Lewy (*Compt. rend.* 24, 449; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1011); W. eines vulkanischen Sees von White Island (Neuseeland) 3.546 g, Du Ponteil (*Ann.* **96**, 193; *J. B.* **1855**, 831); W. der Solfataren von Pozzuoli 0.335 g Al_2O_3. De Luca (*Compt. rend.* **70**, 408; *J. B.* **1870**, 1389). — Das Salz aus dem See Dschuwan-Tübe besteht zu 13.27 % aus $Al_2(SO_4)_3$ (wasserfrei gerechnet). Markownikoff (*J. russ. phys. Ges.* **32**, 307; *C.-B.* **1900**, II, 543).

In Pflanzen. — Die Asche der phanerogamen Landpflanzen enthält Al_2O_3 nicht als regelmäßigen Bestandteil, die Asche der Kryptogamen ist häufig thonerdehaltig; die Asche der Lycopodien besteht bis zur Hälfte aus Al_2O_3. Schon Berzelius fand Al_2O_3 in der Asche von Lycopodium complanatum und im Helleborus niger, was Salm-Horstmar (*J. prakt. Chem.* **40**, (1847) 302) bestätigte. Das in der Analyse gefundene Al_2O_3 kann jedoch auch von anhängender Erde herrühren; vgl. *J. B.* **1847** u. **1848**, 1097. Die Asche verschiedener Hölzer und Samen erwies sich als frei von Al_2O_3. O. L. Erdmann (*J. prakt. Chem.* **40**, (1847) 254). Nach der Zusammenstellung von E. Wolff (*Aschenanalysen, Berlin* **1871**) sind thonerdefrei die Aschen von Halmfrüchten, Gräsern, Hülsenfrüchten, kleeartigen Pflanzen, Wurzelfrüchten, Handelspflanzen und Holzpflanzen; nur einzelne Analytiker, besonders Wittstein und seine Schüler, haben Bruchteile von % Al_2O_3 in den Aschen der Buche, Birke u. a. gefunden. In Aschen wildwachsender Pflanzen wurde häufiger Al_2O_3 gefunden. So enthält die Asche von Zostera maritima 0.27 % Al_2O_3, Baudrimont; von Cladophora glomerata 0.31 %, Petter; Artemisia martima 1.5 %; Arenaria media 1.03 %; Arenaria Rubra 1.92 %; Plantago media 0.63 %, Harms; Corydalis bulbosa 3.88 %, Müller; Erica vulgaris 2.3 %, Wiegmann; 0.51 bis 0.84 %, Wittstein. — Die Asche der Pilze enthält bis zu 1.32 % Al_2O_3 (Morchella esculenta), O. Kohlrausch; die des Birkenschwamms 3.73 %, Wolff, die der eßbaren Flechten von Algerien (Chlorangium Jussuffii) 11.9 %, auch andere Flechten (Gyrophora, Gladonia, Usnea, Cetraria) sind reich an Al_2O_3. Knop u. Wolf; Wittstein. Die Asche des Torfmooses (Sphagnum) enthält nach Vohl, Wittstein, Petzholdt u. Websky 3 bis 8 % Al_2O_3. — Die Asche der australischen Proteacee Orites excelsa R. Br., welche Ablagerungen von basischem Aluminiumsuccinat enthält, besaß einen Gehalt von 36 bis 79.6 % Al_2O_3. Smith (*Chem. N.* **88**, (1903) 135); diejenige von Lycopodium

Chamaecyparissus enthielt 51.85%, von Lycop. clavatum 26.65%, Aderholt (*Ann.* **82**, 111; *J. B.* **1852**, 800); ähnliche Zahlen fanden Salm-Horstmar (*J. prakt. Chem.* **40**. (1847) 302); Ritthausen (*J. prakt. Chem.* 58, (1853) 134); Church (*Chem. N.* **30**, 137; *J. B.* **1874**, 264). Die Asche von im Gewächshaus kultiviertem Lycopodium denticulatum enthielt nur 2% Al_2O_3. Solms-Laubach (*Ann.* **100**, 297; *J. B.* **1856**, 687). Die Asche von Rubur arcticus, auf sonst völlig sterilem alaunhaltigem Boden Westerbottens (Schweden) wachsend, enthielt bis 5.6% Al_2O_3 neben 12.6% SO_3. Bergstrand (*Ber.* 9, 857; *Corr. J. B.* **1876**, 870). — Zusammenfassende Uebersicht über die Aufnahme des Al durch die Pflanzen vgl. bei Czapek (*Biochemie der Pflanzen, Jena* **1905**).

C. Verarbeitung der Rohmaterialien. — Während früher fast ausschließlich Alaunstein und ähnliche Mineralien zur Darst. der Verbb. des Al dienten, geschieht dieselbe jetzt hauptsächlich aus Bauxit, aus Silikaten wie Thon, Leucit u. a., sowie aus Kryolith. Auch Phosphate sind zur Verarbeitung vorgeschlagen worden.

a) *Verarbeitung von Al_2O_3.* — 1. Man verwandelt Al_2O_3 durch Ueberleiten von dampfförmigem CS_2 in der Glühhitze in Al_2S_3 oder glüht es mit Teer, Terpentin, Schwefel und Soda, wobei ein Gemisch von Al_2S_3 und Na_2S erhalten wird. Herzog (*Ind. Bl.* 22, 339; *C.-B.* **1885**, 907; *J. B.* **1885**, 2015). — 2. Al_2O_3 wird bei Ggw. von Alkalisulfid mit Wasserdampf erhitzt; hierbei entsteht Alkalialuminat und H_2S. Setzt man noch Alkalisulfat hinzu oder geht man von Al_2O_3, Alkalisulfat und Kohle aus, so erhält man statt H_2S Schwefel: $8Al_2O_3 + 9Na_2S + 3Na_2SO_4 = 4Na_6Al_4O_9 + 12S$. Das Aluminat wird mit W. ausgelaugt und $Al(OH)_3$ durch CO_2 gefällt. Comp. gén. d'alumine (*Franz. Pat.* 255451; *J. B.* **1897**, 811). — 3. Durch Eintragen von S in eine weißglühende Mischung von Al_2O_3 und Kohle erhält man unter Entwicklung von CO ein Sulfid, welches zur Gewinnung von metallischem Al benutzt werden kann. Bucherer (*Z. angew. Chem.* **1892**, 483; *Ber.* **25**, (1892) (Ref.) 898). — 4. Die zur Darst. von metallischem Al zu verwendenden Doppelfluoride mit Alkalien oder Erdalkalien erhält man durch Mischen von Al_2O_3 mit den Hydroxyden, Karbonaten, Chloriden oder Fluoriden der Alkalien oder Erdalkalien, Zugeben von HFl und Erwärmen. Lindsay (*Engl. Pat.*; *Z. angew. Chem.* **1892**, 483; *J. B.* **1892**, 2705). — 5. Al_2O_3 wird mit NaCl und Kohle mittels Melasse zu Ziegeln geformt und nach dem Glühen im Chlorstrom erhitzt; das so erhaltene Natriumaluminiumchlorid findet zur Gewinnung von Al Verwendung. Montgelas (*Engl. Pat.* 10011, (1886); *C.-B.* **1887**, 424). — 6. Korund wird zur Reinigung behufs Darst. von Al teils elektromagnetischer, teils mechanischer Reinigung unterworfen, teils mit verd. Säuren längere Zeit erhitzt. Doelter (*Franz. Pat.* 230546 (1893); *J. B.* **1893**, 526).

b) *Verarbeitung von Bauxit.* α) *Aufschluss mit Schwefelsäure.* — 1. Der Bauxit wird in H_2SO_4 gelöst und die Lsg. zum Erstarren gebracht, wobei eisenhaltiges $Al_2(SO_4)_3$ auskristallisiert. Helmhacker (*Berg.-Hüttenm. Ztg.* 56, 14; *J. B.* **1897**, 809). — 2. Man trägt in 200 kg zum Sieden erhitzte H_2SO_4, D. 1.5255, 110 bis 130 kg gemahlenen Bauxit ein und verdünnt die Mischung einige Minuten nach Eintritt der Rk. zur Mäßigung derselben mit 60 bis 65 l Wasser. Zur Entfernung des mitgelösten Fe wird die Fl. entweder 2 Tage in der Kälte oder 5 Stunden in der Wärme mit Zinkblech behandelt. Darauf wird vom SiO_2 und Fe enthaltenden Nd. abgehebert, bis D. 1.4493 verdampft und schließlich in Formen gegossen. Der Gehalt dieses Prod. an $ZnSO_4$ ist für viele Zweige der Technik ohne Bedeutung. Laur (*Dingl.* **213**, 87; *J. B.* **1879**, 1112). Statt Zn wird zur Reinigung auch Elektrizität angewendet. Laur (*Engl. Pat.* 173 (1879); *C.-B.* **1880**, 384). — 3. Man löst Bauxit unter Zusatz von 3 bis 5% As_2O_3 in H_2SO_4, verdünnt die Lsg. und versetzt mit $Ca(OH)_2$, bis das Fe vollständig mit dem As_2O_3 ausgefallen ist; darauf leitet man in die abgezogene Fl. H_2S und verdampft das Filtrat. Chadwick (*Engl. Pat.* 4078 (1879); *C.-B.* **1881**, 48). — 4. Bauxit, (Schiefer oder Kaolin) wird mit H_2SO_4 zersetzt, das rohe Sulfat durch Behandlung mit CaS von Verunreinigungen (As) befreit und mit KCl versetzt, worauf beim Eindampfen Alaun ausfällt, während das Fe als Chlorid in Lsg. bleibt. Robinson (*Engl. Pat.* 150, (1887); *C.-B.* **1887**, 648). —

5. Die Lsg. in H_2SO_4 wird neutralisiert und mit PbO_2 in Teigform versetzt, von dem soviel anzuwenden ist, daß auf 1 T. in Lsg. befindliches Fe 20 T. trockenes PbO_2 kommen. Das Fe darf nur als Oxyd zugegen sein. Nach gründlichem Umrühren, wobei Temperatursteigerung zu vermeiden ist, ist die Lsg. eisenfrei und sämtliches Fe mit dem PbO_2 verbunden. Zur Regeneration des PbO_2 wird die M. abgepreßt und dann in verd. H_2SO_4 verteilt, welche nur das Fe auflöst. FAHLBERG (*Bull. soc. chim.* [2] 38, 154; *J. B.* 1882, 1406). In ähnlicher Weise verwendet KYNASTON (*D. R.-P.* 21526 (1882); *Ber.* **16**, 1514; *J. B.* **1883**, 1697) statt des PbO_2 Mangandioxyd. Das gleiche Verfahren vgl. auch P. SPENCE u. FR. SPENCE (*Engl. Pat.* 3823 (1882); *Ber.* **16**, 2537; *J. B.* **1883**, 1698).

β) Aufschluss mit Alkalihydroxyd oder -karbonat. — 1. Eine Schmelze aus Bauxit mit Alkali oder Erdalkali wird mit soviel eines durch Na_2CO_3 aufschließbaren Phosphates versetzt, daß auf 1 Aeq. des verunreinigenden SiO_2 1.5 Aeq. P_2O_5 kommen. Beim Auslaugen hinterbleibt dann fast das gesamte SiO_2, während die in Lsg. gehende H_3PO_4 mit $Ca(OH)_2$ gefällt wird und dabei noch den Rest des SiO_2 mit niederreißt. Durch Behandeln des Filtrates mit CO_2 erhält man ein Aluminiumhydroxyd, welches frei von SiO_2 ist. KUNHEIM u. Co. (*D. R.-P.* 68394 (1892); *J. B.* **1893**, 527). — 2. Schüttelt man die Lsg., welche durch Glühen von Bauxit mit NaOH oder Na_2CO_3 und Auslaugen erhalten wird, mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd, so scheiden sich 72 % des in ihr enthaltenen Aluminiumhydroxydes in phosphor- und kieselsäurefreier Form aus. BAYER (*D. R.-P.* 43977 (1887); *Ber.* **21**, (1888) (Ref.) 867). — 3. Auf nassem Wege stellt man aus Bauxit oder anderem aluminiumhaltigem Material dadurch reines $Al(OH)_3$ dar, daß man denselben mit $Ca(OH)_2$ und Na_2CO_3 oder NaOH unter hohem Druck erhitzt. Dadurch geht Natriumaluminat in Lsg., während Calciumphosphat, -karbonat und -silikat zurückbleibt. Die Aluminatlösung wird in üblicher Weise zerlegt. HALL (*D. R.-P.* 138219 (1900); *C.-B.* **1903**, I, 266). Bauxit wird mit einer Lsg. von 6 Mol. NaOH und 1 Mol. $Al(OH)_3$, welche auf 40° bis 44° Bé konzentriert ist, bei 3 bis 4 Atmosphären und 160° bis 172° aufgeschlossen, bis sich in der Lsg. das Verhältnis $Na_2O : Al_2O_3 = 1.85 : 1$ eingestellt hat. Diese Lsg. wird zur Gewinnung von Aluminiumhydroxyd nach *D. R.-P.* 43977 (vgl. 2)) verwendet. BAYER (*D. R.-P.* 65604 (1892); *J. B.* **1893**, 527). Zur Vermeidung des Aufschließens von Bauxit unter erhöhtem Druck läßt man zu demselben bei Atmosphärendruck, aber bei 180° bis 200° Kalilauge oder bei 350° bis 500° Natronlauge zufließen. CHEM. FABR. GRIESHEIM-ELEKTRON (*D. R.-P.* 182775 (1905); *C.-B.* **1907**, I, 1606). Das Aufschließen von Bauxit gelingt ohne Ueberdruck und ohne Anwendung von Na_2CO_3, wenn man denselben mit soviel wss. NaOH kocht, daß auf 1 Mol. Al_2O_3 des Bauxits 1.7 Mol. NaOH kommen. Bei zweistündigem Kochen werden auf diese Weise 97 % des Al_2O_3 aus dem Bauxit herausgelöst. CURTIUS u. Co. (*D. R.-P.* 175416 (1904); *C.-B.* **1906**, II, 1148). — BRADBURN u. PENNOCK (*Z. angew. Chem.* **1893**, 153; *J. B.* **1893**, 526) erreichen die Gewinnung eines eisenfreien Aluminiumhydroxyds aus Bauxit durch eine Art fraktionierter Fällung der Lsg. des Bauxits in NaOH mittels CO_2 oder $Ca(OH)_2$.

γ) Aufschluss mit Alkalisulfat und Kohle oder mit schwefelhaltigen Substanzen. — 1. Bauxit wird mit Kohle und mit soviel Na_2SO_4 geschmolzen, daß sämtliches Fe in FeS übergeht; ferner wird zu der Schmelze soviel NaOH oder Na_2CO_3 gegeben, daß ein Teil des $NaAlO_2$ in $Na_6Al_4O_9$ übergeht. Alsdann wird ausgelaugt und die Lsg. mit CO_2 gefällt. LAUR (*D. R.-P.* 52726 (1889); *J. B.* **1891**, 2635). — 2. Glüht man Bauxit mit dem mehrfachen der ber. Menge Na_2SO_4 und Kohle, so wird derselbe vollkommen aufgeschlossen; laugt man die M. dann mit W. aus, so kann man Al_2O_3 entweder mit SO_2 fällen, wobei als wertvolles Nebenprodukt $Na_2S_2O_3$ entsteht, oder man kann es durch H_2S zur Abscheidung bringen, wobei die verbleibende Sulfidlösung in der Farbenindustrie verwendet werden oder durch Behandeln mit SO_2 gleichfalls auf $Na_2S_2O_3$

verarbeitet werden kann. CLEMM (*D. R.-P.* 180554; 185030 (1907); *C.-B.* **1907**, I, 1605; II, 759). — 3. Glüht man Bauxit im Gemisch mit Alkali- oder Erdalkalisulfat bei Ggw. von nur soviel Kohle, daß sämtlicher S in SO_2 übergehen kann, daß aber kein Sulfid entsteht, so ist das wss. Auslaugungsprodukt eisenfrei. PENIAKOFF (*D. R.-P.* 93952 (1896); *J. B.* **1897**, 810). — 4. Schwer schmelzbare Mineralien, wie Bauxit, werden durch Dampf von CS_2 oder auch durch den Dampf der Kohlenstoffverbindungen des P, Te oder Se in eine leichter aufschließbare Form gebracht. BLACKMORE (*Engl. P.* 23707 (1896); *J. B.* **1897**, 708). — 5. Bauxit oder andere Verbb. des Al, z. B. $Al_2(SO_4)_3$, werden bei Ggw. von Alkalisulfid oder Pyrit mit Alkalisulfat geglüht: $4Al_2O_3 + 3Na_2S + 9Na_2SO_4 = 8Al(ONa)_3 + 12SO_2$ bzw.: $11Al_2O_3 + 6FeS_2 + 33Na_2SO_4 = 22Al(ONa)_3 + 3Fe_2O_3 + 45SO_2$. PENIAKOFF (*D. R.-P.* 80063 (1893); *J. B.* **1895**, 784). In Ausdehnung dieses Verf. kann man auch BaS, SrS oder Pyrit benutzen. PENIAKOFF (*D. R.-P.* 93857 (1896); *J. B.* **1897**, 811). — Zur Herstellung von Alkalialuminiumchloriden leitet man über ein Gemisch von Bauxit, Kohle und Alkalichlorid bei Rotglut H_2S, bis das Fe in FeS verwandelt ist. Erhitzt man nunmehr im Luftstrom, so bildet sich Na_2SO_4, es verflüchtigt sich Alkalialuminiumchlorid und das Fe geht wieder in Oxyd über. Dies Verfahren wird mehrmals mit demselben Material wiederholt. COMP. GÉN. D'ALUMINE (*D. R.-P.* 97010 (1896); *C.-B.* **1898**, II, 79).

δ) *Andere Verfahren.* — 1. Die Flammen eines Gasofens streichen filtrierend nach abwärts durch eine Schicht von Bauxit, bis eine hohe Temp. erzielt ist; alsdann schließt man die Heizung und läßt in umgekehrter Richtung einen Strom von gasförmigem HCl entgegenströmen. FAURE (*Compt. rend.* **107**, 339; *J. B.* **1888**, 2689). — 2. Ein zu Steinen geformtes Gemenge von NaCl oder KCl mit Bauxit oder Aluminiumhydroxyd wird in einem Ringofen bei 400° bis 500° mit SO_2 behandelt, wobei das Chlorid unter Entwicklung von HCl in Sulfat übergeht. Dieses wird durch glühend h. Wassergas, CO oder H zu Sulfid reduziert, welches alsdann mit dem Al_2O_3 unter Entwicklung von H_2S Aluminat bildet. CLAUS (*D. R.-P.* 72642 (1891); *J. B.* **1894**, 533). — 3. Reines Al_2O_3 erhält man aus Bauxit, wenn man denselben unter Zusatz von Kohle oder Al im elektrischen Ofen derart erhitzt, daß elementares Fe, Ti und Si entsteht, welche sich zu einer Legierung vereinigen; ist die Eisenmenge hierzu nicht ausreichend, so ist künstlich Fe zuzufügen. HALL (*D. R.-P.* 135553 (1900); *C.-B.* **1902**, II, 1350). Mechanische Vervollkommnung dieses Verfahrens: HALL (*D. R.-P.* 143901 (1902); *C.-B.* **1903**, II, 776).

c) *Verarbeitung von Alaun, Alaunstein, $Al_2(SO_4)_3$, u. a. m.* α) *Alaunhaltige Erde* vulkanischer Gegenden wird mit W. ausgezogen und die Lsg. zur Kristallisation gebracht. — β) *Alaunstein* wird in Schachtöfen oder Haufen eine Stunde lang auf schwache Rotglut erhitzt, jedoch so, daß er von der reduzierenden Flamme nicht berührt wird; hierbei entwickelt sich W. und gegen Ende der Operation auch SO_2 und H_2SO_4; den so gebrannten Stein läßt man stetig angefeuchtet drei Monate lang im Freien liegen. Er erweicht hierbei und gibt dann an W. von 50° Alaun ab. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **83**, (1861) 482). Man kann auch den gebrannten Stein mit H_2SO_4 enthaltendem W. auslaugen. — Röstet man Alaunit bei 800° bis 900°, so erhält man bessere Ergebnisse, als wenn man ihn bei niederer Temp. selbst längere Zeit röstet. GUYOT (*Chem. N.* 53, 27; *J. B*, **1886**, 2064). In Beregászsz (Ungarn) wird der Alaunstein auf etwa 5 mm Korngröße gebracht, 4 Stunden lang in 8 cm hoher Schicht bei 700° bis 830° geröstet, wobei 4 % H_2SO_4 verloren gehen, sodann mit etwa 55 bis 56 % des Rohsteingewichts H_2SO_4 von 34° Bé behandelt und mit h. W. ausgelaugt. TRÖGLER (*Oesterr. Chem. Ztg.* 7, 1, 29; *C.-B.* **1904**, I, 841). Der nach dem Auslaugen bleibende Rückstand enthält noch 35 % Al_2O_3, das durch Auflösen in Alkalihydroxyd und Fällen mit CO_2 gewonnen wird. VINCK (*Bull. soc. chim.* [2] 25, (1876) 428). — γ) *Verarbeitung des Alauns*

auf Al_2O_3: Ein Gemisch von 3 T. Alaun und 1 T. Gaspech wird in einem Sodaofen so lange auf 250° erhitzt, bis es völlig entwässert ist, sodann zerkleinert, mit einem Gemisch von 1 Vol. HCl und 5 Vol. H_2O behandelt und zu Haufen geworfen. Sodann werden 5% Kohle hinzugegeben, mit W. ein dicker Brei angerührt, dieser in Stücke geformt und bei 150° getrocknet. Nunmehr erhitzt man dieselben in einer Retorte, in welche ein Gemisch von 2 Vol. Dampf und 1 Vol. Luft injiziert wird und kocht die M. aus. K_2SO_4 geht in Lsg., Al_2O_3 bleibt zurück. Webster (*Ber.* 15, (1882) 1468; *Engl. Pat.* 2580 (1881)). — Ein zur Ueberführung in $AlCl_3$ geeignetes Aluminiumhydroxyd erhält man durch Calcinieren eines innigen Gemenges von Alaun und Teer und Behandlung des Glühproduktes mit gepreßter Luft und Wasserdampf, Auslaugen und Trocknen. Webster (*Monit. scient.* [3] **13**, 279; *Dingl.* **249**, 86; *J. B.* **1883**, 1664). — Vorteilhaft wäscht man das aus Alaun gefällte Hydroxyd nicht sofort aus, sondern calciniert es zuerst. Darling (*Engl. Pat.* 1577 (1883); *Ber.* 17, (1884) (Ref.) 365). — Nach Herzog wird der Alaun zu Al_2O_3 verglüht und dies mit Dämpfen von HFl in $AlFl_3$ übergeführt. — δ) *Verarbeitung auf $AlFl_3$*: Die Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ oder Alaun wird in der Hitze mit gepulvertem $CaFl_2$ behandelt, wobei die Verb. $Al_2(SO_4)Fl_4$ entsteht. Diese liefert bei Behandlung mit den äquivalenten Mengen Alkalifluorid $AlFl_3$ bzw. kryolithähnliche Verbb. Grabau (*Engl. Pat.* 13654 (1886); *C.-B.* 1888, 390; *Z. angew. Chem.* **1889**, 149; *J. B.* **1889**, 2609). Beschreibung der Ausführung dieses Verf.: Ichon (*Berg- hüttenm. Ztg.* **49**, 424; *C.-B.* **1891**, I, 169). — ε) *Reinigung des $Al_2(SO_4)_3$*: Zur Reinigung von Fe behandelt man das rohe $Al_2(SO_4)_3$ mit einem Gemisch von Kalkmilch und gefälltem $CaCO_3$, löst dann das gefällte Hydroxyd in NaOH und zersetzt die Lsg. mit dem CO_2, welches bei der Umsetzung von $Al_2(SO_4)_3$ mit $CaCO_3$ frei geworden war. Die vom Hydroxyd abfiltrierte Lsg. von Na_2CO_3 wird mit $Ca(OH)_2$ wieder kaustisch gemacht und das Gemisch abermals zur Zers. neuer Mengen von rohem $Al_2(SO_4)_3$ verwandt. Das ausfallende $CaSO_4$ kann mit Ammoniumkarbonat wieder in $(NH_4)_2SO_4$ und $CaCO_3$ verwandelt werden. Das Aluminiumhydroxyd wird dann wieder zu $Al_2(SO_4)_3$ oder anderen Verbb. verarbeitet. Ducla (*Compt. rend.* 84, 949; *J. B.* **1877**, 1144). — Man reduziert die Lsg. durch H_2S, SO_2 oder ein Sulfit und versetzt die schwach saure Lsg. mit einer, dem vorhandenen Fe äquivalenten Menge einer P_2O_5 enthaltenden Verb.; darauf fällt man das Al mittels MgO, $MgCO_3$, $CaCO_3$, $CaH_2(SO_3)_2$, $MgH_2(CO_3)_2$ oder $NaHCO_3$. Kessler (*Chem. Ztg.* 20, 522; *J. B.* **1896**, 548). — Ueber Reinigung von Fe durch Behandeln mit den Sulfiden der Alkalien oder alkalischen Erden: Petraeus (*Am. Pat.* 225300 u. 225302 (1879); *C.-B.* **1880**, 541). Ueber Reinigung mittels Metazinnsäure: Hood u. Salomon (*Engl. Pat.* **1881**, (1887); *C.-B.* **1887**, 1096). — Ueber Anwendung von Antimonsäure oder As_2O_3 und $K_4Fe(CN)_6$ zur Reinigung des $Al_2(SO_4)_3$ von Eisen: Beveridge (*J. Soc. Chem. Ind.* 5, 16; *J. B.* **1886**, 2064).

d) *Verarbeitung von Kryolith bzw. von $AlFl_3$.* — 1. 1 T. $3NaFl.AlFl_3$ wird mit 1 T. $CaCO_3$ und 30 bis 40 T. W. unter Zugabe von etwas Na_2CO_3 bis zur völligen Zers. gekocht; dieselbe erfolgt nach: $2(3NaFl.AlFl_3) + 6CaCO_3 = 2Al(OH)_3 + 3CO_2 + 3Na_2CO_3 + 6CaFl_2$. Bauer (*D. R.-P.* 54824 (1890); *J. B.* **1891**, 2634). — 2. Durch Kochen mit W. soll der Kryolith in NaFl und $AlFl_3$ gespalten werden; letzteres, welches ungelöst bleibt, wird durch Glühen mit CaS in Al_2S_3 übergeführt, welches seinerseits durch Verschmelzen mit Fe in Al verwandelt wird (vgl. S. 567). Lauterborn (*Dingl.* **242**, 70; *J. B.* **1881**, 1242). — 3. Behandelt man Kryolith weit unter Rotglut mit Wasserdampf, so entweicht HFl, aber kein NaFl. Der Rückstand besteht aus Natriumaluminat, welches u. U. noch Fluoride enthält. Doremus (*D. R.-P.* 139626 (1900); *C.-B.* **1903**, I, 678). — 4. Feingepulverter Kryolith wird an $AlFl_3$ angereichert, indem man ihn mit Aluminiumchlorid behandelt; dabei bildet sich Alkalichlorid, welches in Lsg. geht, und das in ihm enthaltene $AlCl_3$ wandelt sich in $AlFl_3$ um. Pieper (*D. R.-P.* 35212 (1884); *Ber.* **19**, (1886) (Ref.) 326). — Zur Reinigung einer Lsg. von $AlFl_3$ behandelt man dieselbe mit H_2S, wodurch As und Pb ausgefällt werden. Das Filtrat wird gegen Tropäolin gerade sauer gemacht; das $AlFl_3$ kristallisiert eisenfrei, da das Fe in der Ferroform zugegen ist, also nicht als $FeFl_3$ ausfallen kann. Grabau (*D. R.-P.* 70155 (1892); *J. B.* **1893**, 525).

e) *Verarbeitung von Phosphaten.* — 1. Die unter dem Namen Redonda-

phosphat bekannten Aluminiumeisenphosphat-Mineralien werden mit Na_2SO_4 und Koks sehr hoch erhitzt und das Reaktionsprodukt ausgelaugt; in Lsg. gehen Na_3PO_4 und Natriumaluminat, von denen man ersteres auskristallisieren läßt, letzteres mit SO_2 zerlegt. WILLIAMS (*J. Soc. Chem. Ind.* **4**, 148; *J. B.* 1885, 2062). — 2. Ueber die Verarbeitung natürlicher Aluminiumphosphate zu Na_3PO_4 und Al_2O_3, bzw. zu H_3PO_4 und Alaun vgl. GROGNOT (*Rev. gén. Chim. pure et appl.* **9**, 149; *C.-B.* 1906, I, 1710).

f) *Verarbeitung von Alaunschiefer, erdigen Alaunerzen und Braunkohlen.* — Enthalten diese Materialien genügende Mengen Bitumen oder Kohle, sowie Thon und Schwefelkies, so röstet man sie, nachdem man ihnen nötigenfalls kiesreichere Erze zugesetzt hat, in Haufen, oder man läßt sie durch Liegen an der Luft verwittern, was man durch zeitweises Befeuchten befördert. Hierbei oxydiert sich der Schwefelkies zu $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ und freier H_2SO_4, welche den Thon unter B. von $Al_2(SO_4)_3$ zersetzen. Man entzieht die lösl. Salze durch Auslaugen, konzentriert die Laugen durch Gradieren oder Abdampfen, wobei sich basisches Ferrisulfat als Schlamm abscheidet und vermischt die geklärte Lauge mit KCl oder K_2SO_4, nach älteren Methoden mit Pottasche, Glasgalle, Seifensiederfluß oder dgl. Schüttelt man nun bis zur völligen Abscheidung des Alauns, so erhält man denselben als Mehl, das noch durch Umkristallisieren zu reinigen ist. Enthalten die Rohmaterialien Einsprengungen von Feldspat, so liefert dieser einen Teil des erforderlichen Kaliums. Das in der Lsg. enthaltene $Fe_2(SO_4)_3$ wird vorteilhaft durch metallisches Fe zu $FeSO_4$ reduziert, welches beim Ausfallen des Alauns in der Mutterlauge bleibt. Aus dieser kann es durch Eindampfen sogar gewonnen werden. — LAUER (*Ber.* **11**, (1878) 1467) verwendet Zn statt des Fe.

g) *Verarbeitung von Thon.* — 1. Möglichst eisenarmer Thon wird mit einer nicht ganz zur Lsg. ausreichenden Menge HFl von etwa 12 % oder der entsprechenden Menge H_2SiFl_6 behandelt. Die Lsg. ist mit Tropäolin auf Neutralität (Abwesenheit von SiO_2) zu prüfen. Sie enthält reines $AlFl_3$. GRABAU (*D. R.-P.* 69791 (1892); *J. B.* **1893**, 525). — 2. Eisen- und calciumfreie Thone, auch bituminöse Thonschiefer, SOBRERO (*L'Instit.* **1876**, 163; *C.-B.* 1876, 499), werden geröstet, gepulvert, mit 45 % ihres Gewichts an konz. H_2SO_4 gemischt, im Flammofen auf 70° erhitzt und hierdurch unter B. von $Al_2(SO_4)_3$ zerlegt. Man laugt mit W. aus und fällt mit K_2SO_4; oder nach P. u. F. M. SPENCE (*Ber.* **11**, 1138; *C.-B.* **1878**, 464) statt dessen mit KCl und löslichen Sulfaten. — Statt der konz. H_2SO_4 dient auch das beim Rösten von Metallsulfiden entweichende SO_2; man leitet dasselbe in langgestreckte Kanäle von Alaunschiefer, worin sie von diesem absorbiert wird; bei jahrelanger Einw. schließt es ihn vollständig auf. HASENCLEVER u. HELBIG (*Dingl.* **199**, (1871) 284; *Wagners Jahresber.* **1871**, 209); DE LAMMINE (*Ber.* **6**, (1873) 846). Thon wird mit H_2SO_4 aufgeschlossen, das gebildete $Al_2(SO_4)_3$ mit NaFl verschmolzen und der gebildete Kryolith mit Na_2S umgesetzt, oder zweckmäßiger die Na_2SO_4 enthaltende Schmelze gleich mit Kohle behandelt, wobei sich dann Na_2S bzw. Al_2S_3 bilden. Die so erhaltene Sulfidschmelze ist zur elektrolytischen Gewinnung von Al besonders geeignet. GRUY (*Z. angew. Chem.* **1894**, 290; *J. B.* **1894**, 598). — 3. Unter Benutzung von Thon, dessen Gehalt an Al_2O_3 man ermittelt hat, formt man Ziegel, welche 1 Mol. Al_2O_3, 3 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ und 1 Mol. K_2SO_4 enthalten und erhitzt diese auf 270 bis 280°. Bei dieser Temp. entsteht unter Abgabe von Ammoniak $(NH_4)HSO_4$, welches alsdann die B. von Alaun veranlaßt. Dieser Alaun wird mit W. ausgezogen und mit heißem, feuchtem NH_3 behandelt, welches von der Erhitzung der Ziegel stammt; er zerlegt sich hierbei in körniges Al_2O_3 und Alkalisulfat, welches mit W. entfernt wird. (HEIBLING (*Compt. rend.* **119**, 609; *J. B.* 1894, 596). — 4. Man glüht den Thon schwach mit Pottasche, erhitzt das Prod. mit H_2SO_4 und laugt aus. Fein gepulverter Thon wird mit gleichfalls fein gepulvertem Kalkstein, Dolomit oder Magnesit sowie dem $1^1/_2$ bis 2-fachen Gewicht an Alkalihydroxyd, -karbonat oder -sulfat (im letzteren Fall auch mit Kohle) längere Zeit geglüht und zwar bei einer bis nahe zur Sinterung

ansteigenden Temp. Hierbei entstehen Erdalkalisilikate und lösliche Alkalialuminate. H. MÜLLER (*Chem. Ztg.* **1880**, 618; *J. B.* **1880**, 1281).

h) *Verarbeitung anderer Silikate.* — *Aluminiumsilikate* werden mit Kryolith oder Flußspath zusammengeschmolzen und die erkaltete Schmelze darauf wiederum mit NaCl verschmolzen. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die obere NaCl und $AlFl_3$ enthält, während die untere aus Natrium- oder Calciumaluminiumsilikat besteht. LOSSIER (*Dingl.* **257**, 285; *J. B.* **1885**, 2086). — *Feldspath* wird mit HFl und H_2SO_4 aufgeschlossen. SPILLER (*J. Soc. Chem. Ind.* **1882**, April). Dieses Verfahren hat nach PEMBERTON (*Chem. N.* **47**, 5; *J. B.* **1883**, 1698) keine Aussicht auf technische Verwertung. Vgl. dagegen SPILLER (*Chem. N.* **47**, 23; *J. B.* **1883**, 1698). — *Leucit* wird zuerst mechanisch, dann durch magnetische Aufbereitung von seinen Begleitmineralien getrennt. LANGGUTH (*Z. prakt. Geol.* **13**, 80; *C.-B.* **1905**, I, 1427). Nach LEVI (*D. R.-P.* 174698 (1904); *C.-B.* **1906**, II, 1147) werden Doppelsilikate wie *Leucit*, *Sodalith*, *Nephelin* unter einem Druck von 16 bis 20 Atmosphären mit Alkalikarbonaten oder Hydroxyden aufgeschlossen, wobei keine Aluminatbildung stattfindet, während Alkalisilikate in Lsg. gehen und Al_2O_3 zurückbleibt. Letzteres wird zur Reinigung durch konz. wss. Alkalihydroxyd in Lsg. gebracht. — Die beste Ausbeute beim Aufschluß von Al_2O_3 und SiO_2 enthaltenden Materialien wird erzielt, wenn auf ein Mol. Al_2O_3 zwei Mol. Na_2O und auf ein Mol. SiO_2 zwei Mol. CaO angewandt werden. PACKARD (*D. R.-P.* 182442 (1902); *C.-B.* **1907**, I, 1606). — Aus *Lepidolith* werden gleichzeitig Li, Cs und Rb gewonnen, ersteres als Karbonat, letztere als Alaun. Man verwandelt Lepidolith durch Schmelzen in einem Flammofen, Abschrecken der Schmelze mit W., Stampfen und Schlämmen in ein feines Pulver, welches durch Säuren angreifbar ist; dieses wird mit dem gleichen Gew. konz. H_2SO_4 von 66° Bé. unter Anwendung von Dampfwärme mehrere Stunden lang digeriert. Der erhaltene Brei wird mit W. ausgekocht und die Fl. nach dem Absitzen eingeengt, worauf sie beim Erkalten Rubidium- und Cäsiumalaun als erste Kristallisation abscheidet, welche nur geringe Mengen von Kaliumalaun enthält. Aus der Mutterlauge fällt man durch Zusatz von konz. K_2CO_3 die Hauptmenge des Al_2O_3 als Kaliumalaun, welcher durch gestörte Kristallisation in mehliger Form erhalten wird. Nach dem Filtrieren fällt man den Rest des Al_2O_3 durch Uebersättigen mit K_2CO_3, engt auf 35° Bé. ein, wobei K_2SO_4 und ein Teil des Na_2SO_4 ausfallen und fällt das Li durch Zusatz von Na_2CO_3. PETERSON (*Dingl.* **224**, 176; *C.-B.* **1877**, 336). — *Hohofenschlacke* wird gepulvert, mit HCl behandelt, die Lsg. abgezogen und mit W. verdünnt. Von der sich abscheidenden Kieselsäure wird dekantiert, worauf durch vorsichtigen (damit kein Fe ausfällt!) Zusatz von $CaCO_3$ das Aluminiumhydroxyd gefällt wird. Dies wird mit H_2SO_4 behandelt. AMENC, CRIANDI, FABRE u. MILIUS (*Franz. Pat.*, *Bull. soc. chim.* [2] **25**, 238; *C.-B.* **1876**, 591).

i) *Verarbeitung verschiedener aluminiumhaltiger Materialien.* — 1. Die aluminiumhaltigen Materialien werden mit den Sulfiden von Alkalien oder Erdalkalien, bzw. mit einem Gemisch von Sulfat und Kohle in einer zur B. von Aluminat ungenügenden Menge versetzt und auf eine so niedrige Temp. erhitzt, daß die B. von Aluminat unterbleibt. Darauf entfernt man die Alkalisalze mit W., bringt das Al durch Einleiten von SO_2 in Lsg. und fällt aus dieser Lsg. Aluminiumhydroxyd in üblicher Weise. RAYNAUD (*D. R.-P.* 107502 (1898); *C.-B.* **1900**, I, 935). — 2. Thonerdehaltige Materialien werden mit soviel Alkalisulfat geglüht, daß auf 1 Mol. Al_2O_3 1 Mol. Sulfat kommt; ferner setzt man soviel Eisenverbindungen hinzu, daß einschließlich dem in dem Ausgangsmaterial enthaltenen Fe ein Mol. vorhanden ist; außerdem ist noch soviel CaO oder $CaCO_3$ zuzugeben, daß auf je 3 Mol. SiO_2 des Ausgangsmaterials, 2 Mol. CaO vorhanden sind und daß noch für je ein Mol. Al_2O_3, $^1/_4$ Mol. CaO übrig bleibt. Die Reduktion vollzieht sich bei dunkler Rotglut; bei richtig geleiteter Operation enthält der wss. Auszug der Schmelze nur Spuren von Kalk und von Alkalisulfid. FLEISCHER (*D. R.-P.*

62265 (1891); *Ber.* 25, (1882) (Ref.) 698). — 3. Alkali- oder Erdalkalialuminate erhält man durch Erhitzen von Alkali- oder Erdalkalisulfat mit Fe unter Luftabschluß (B. von FeS, Fe_2O_3 und Alkali- oder Erdalkalioxyd) bei Zugabe von thonerdehaltigen Substanzen. PROJAHN (*D. R.-P.* 112173 (1899); *C.-B.* 1900, II, 606). — 4. Das nach D. R.-P. 80063 (vgl. S. 560) dargestellte Aluminat wird ausgelaugt, eingedampft, mit Kohle und Teer gemischt und nach völligem Trocknen den Dämpfen von COS oder CS_2 ausgesetzt, solange noch H_2SO_4 und CO_2 entwickelt wird. Der Rückstand dient zur Aluminiumgewinnung. PENIAKOFF (*D. R.-P.* 94845 (1895); *J. B.* **1897**, 810). — 5. Eisenhaltige Aluminiumdoppelchloride werden durch Umschmelzen mit der ber. Menge Al oder Alkalimetall von Fe befreit. CASTNER (*D. R.-P.* 52770 (1889); *J. B.* **1890**, 2627); vgl. hierzu ALLIANCE ALUM. CO. (*D. R.-P.* 50723 (1889)) S. 565, unten. Oder das Eisen wird durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides zuerst ausgeschieden. CASTNER (*D. R.-P.* 54875 (1889); *Ber.* 24, (1891) (Ref.) 540). Vgl. hierzu das Verfahren zur Darst. von Al nach MINET (S. 570). — 6. Ueber die Verarbeitungsmethoden von Bauxit, Kaolin und Kryolith auf $Al_2(SO_4)_3$ vgl. A. u. P. BUISINE (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, 311; *J. B.* **1893**, 530). — Ueber Darst. eines zur Gewinnung von Al geeigneten Al_2O_3 vgl. bei Mg, S. 365, Verf. von ROSENTHAL. — Ueber die Fabrikationsmethoden zur Darst. von Al_2O_3 und $Al_2(SO_4)_3$: BRONN (*Z. angew. Chem.* **14**, 844, 868; *C.-B.* **1901**, II, 746). Ueber Darst. von $Al_2(SO_4)_3$: DEBRAY (*Monit. scient.* [3] **12**, 75; *J. B.* **1882**, 1408). Ueber die gegenwärtige fabrikmäßige Darst. von Al_2O_3, $Al_2(SO_4)_3$ und anderer Verbb. des Aluminiums: FEIGENSOHN (*Chem. Ztg.* **29**, 783; *C.-B.* **1905**, II, 656).

D. Darstellung des Metalls. a) *Auf rein chemischem Wege.* α) *Durch Reduktion der Verbindungen mittels H oder C.* — 1. Man erhitzt Al_2O_3 in einer dünnen Röhre von CaO auf dem Knallgasgebläse unter lebhaftem Durchleiten von Wasserstoff. WARREN (*Chem. N.* **70**, 102; *J. B.* **1894**, 592). — 2. Man reduziert $AlCl_3$, $AlFl_3$ oder Al_2O_3 bei der Temp. des elektrischen Lichtbogens mit Wasserstoff. SCHNELLER (*Amer. Pat.*; vgl. GERLAND, *Chem. Ztg.* **1892**, 865; *J. B.* **1892**, 2647). — 3. Bei Ggw. von SiO_2 wirkt H auf Kryolith nach: $AlFl_3 + 3NaFl + SiO_2 + 4H = Al + Na + Na_2SiFl_6 + 2H_2O$. Zur Ausführung dieser Rk. bedeckt man den Boden eines Tiegels mit Koks, gibt darüber eine Schicht $AlFl_3$ oder Alkalialuminiumfluorid, welches mit SiO_2 oder Alkalisilikat innig gemengt ist, bedeckt das Ganze mit einer Schicht Kalk und leitet Leuchtgas durch einen rohrförmigen Ansatz durch den Boden des Tiegels. GREEN (*D. R.-P.* 54133, (1889); *J. B.* **1890**, 2627). — 4. Durch Erhitzen von Al_2O_3 und Kohle im Strom von CO_2: eine Lsg. von $AlCl_3$ wird mit Lampenruß oder Holzkohle eingedampft, der zu Kugeln geformte Rückstand in Röhren mit Wasserdampf von den letzten Spuren Cl befreit und bei Rotglut in CO_2 erhitzt, wobei das sich bildende CO die Reduktion zu schwammigem Metall bewirkt. MORRIS (*Dingl.* **249**, 86; *J. B.* **1883**, 1664). Die Reduktion des Al_2O_3 wird erleichtert, wenn man dasselbe in äußerst feinem Zustande mit Teer mischt und die durch Erhitzen dieser Mischung erhaltene schwarze M. im elektrischen Ofen verarbeitet. WILLSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 933; *Engl. Pat.* 21696 (1893); *J. B.* **1893**, 520). — 5. Man erhitzt Al_2O_3 mit CaC_2 im elektrischen Ofen: $Al_2O_3 + CaC_2 = 2Al + 2CO + CaO$; Stromstärke und Spannung muß hoch sein; die Erhitzungsdauer soll 12 bis 15 Minuten nicht überschreiten. TUCKER u. MOODY (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, 970; *C.-B.* **1901**, II, 1221). — 6. Die geschmolzenen Fluorverbindungen werden auf ein Bad von geschmolzenem, reinem Al abgelassen und daselbst mit einem Kohlenwasserstoff, oder einer Verb. von B oder Si mit S oder N reduziert. GREAT WESTERN ALUMINIUM COMP. (*D. R.-P.* 57369 (1889); *Ber.* **25**, (1892) 89).

β) *Durch Reduktion mittels Na (bzw. K).* 1. *Alte Methoden zur Darstellung im Kleinen.* — WÖHLER überschichtet in einem Porzellantiegel höchstens zehn erbsengroße Kaliumkugeln mit dem gleichen Volumen an $AlCl_3$, bindet den Deckel fest und erhitzt bei allmählich ansteigender Temp. Nach dem Erkalten und Auslaugen hinterbleibt das Al in Form eines grauen Pulvers. LIEBIG (*Ann.* **17**, (1836) 43) leitet, um Fortschleudern und Verflüchtigung des $AlCl_3$ zu vermeiden, den Dampf desselben über K, welches Verfahren später von WÖHLER (*Ann.* **53**, (1845) 422) vervollkommnet wurde. — DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1856) 415) füllt in ein Glasrohr von vier cm Durchmesser 300 g $AlCl_3$, welches mit Hilfe von Asbeststopfen isoliert wird. Man erhitzt das $AlCl_3$ nunmehr in einem Strome von trockenem und luftfreiem H bis zum Verdampfen von HCl, S_2Cl_2 und $SiCl_4$ (vgl. bei $AlCl_3$) und führt

in das Rohr mehrere, mit einigen g Na beschickte Eisen- oder Porzellanschiffchen ein. Sobald das Rohr nun abermals mit H gefüllt ist, erhitzt man das Na zum Schmelzen, darauf das $AlCl_3$ zum Verdampfen, worauf die Zers. unter Erglühen erfolgt. Die Operation ist beendigt, sobald sämtliches Na verschwunden und das anfangs gebildete NaCl in $3NaCl,AlCl_3$ verwandelt ist; letzteres wird durch Erhitzen in einem Strome von H verflüchtigt und das Al durch Eintragen in geschmolzenes $3NaCl,AlCl_3$ zu einem Regulus vereinigt. — H. Rose (*Pogg.* **96**, (1855) 152) schichtet in einem gußeisernen Tiegel oder in einem unglasierten Thontiegel ein Gemenge von 5 T. Kryolith und 5 T. KCl mit 2 T. in dünne Scheiben geschnittenem Na, stampft fest, bedeckt mit einer Schicht von KCl, deckt den Tiegel zu und erhitzt ihn bis zur Reduktion, welche durch Erglühen bemerklich wird; hierauf wird noch eine halbe Stunde erhitzt, jedoch nicht länger, da anderenfalls Verluste unter B. von $AlCl_3$ und Verdampfen von K eintreten würden. Der Inhalt des Tiegels wird vor dem völligen Erkalten in eine Platinschale entleert und mit W. aufgeweicht, wobei das Al in Form zahlreicher Kugeln sichtbar wird; diese werden durch Eintragen in schmelzendes $3NaCl,AlFl_3$ zu einem Regulus vereinigt. Wöhler (*Ann.* **99**, 255; *J. B.* **1856**, 339) verwendet bei diesem Verfahren statt des KCl ein Gemisch von KCl mit NaCl und benutzt auf 10 T. dieses Gemisches 1.6 bis 2 T. Na. Nachdem die Reduktion durch Erhitzen im Windofen beendet ist, wird noch eine Viertelstunde lang weiter erhitzt; nur $^1/_3$ des im Kryolith enthaltenen Al wird hierbei in metallischer Form erhalten; dasselbe läßt sich auch unter einer Decke von $MgCl_2$ zusammenschmelzen. Wöhler. Enthält der Kryolith P_2O_5, so entwickelt sich beim Schmelzen ein brennbares Gas. Deville. Gerhard in Battersea schmolz 270 T. Kryolith mit 150 T. NaCl und 72 T. Na zusammen. Vgl. auch Dick (*Phil. Mag.* [4] **10**, 364; *J. B.* **1855**, 352). Brunner (*Pogg.* **98**, 488; *J. B.* **1856**, 338) reduziert künstlich dargestelltes $AlFl_3$ mit 1 T. Na. — 2. *Verfahren zur Darstellung im Grossen.* — Dieses Verfahren wurde zuerst in Salindres bei Alais ausgeführt. Man erhitzt ein Gemisch von 300 k $3NaCl,AlCl_3$, 35 k Na und 40 k Kryolith bei allmählich gesteigerter Temp. auf der Sohle eines Flammofens, auf dessen Boden sich das reduzierte Al sammelt. Es wird in eiserne Formen zu Zainen ausgegossen. Auch in hessischen Tiegeln, die mit einer Schicht von Al_2O_3 überzogen sind, gelingt die Reduktion. Der Zusatz von Kryolith (oder von kieselsäurefreiem Flußspat) ist erforderlich, um das Al_2O_3 der Schlacke aufzulösen; schmilzt man $3NaCl,AlCl_3$ ohne weiteren Zusatz, so wird das reduzierte Al in Form mkr. Kugeln erhalten, deren Vereinigung zu einem Regulus nicht gelingt. Deville. Beschreibung dieses Verfahrens bei Wurtz (*Hofmanns Bericht über die Entw. der chem. Industr., Braunschweig* **1875**, I, 657). Ueber die fabrikmäßige Darst. vgl. auch Rousseau u. Morin (*Polyt. Centr.* **1857**, 887; *J. B.* **1857**, 151); Stevart (*Dingl.* **171**, 51; *J. B.* **1863**, 736; *Bericht in Dingl.* **149**, 86; *J. B.* **1883**, 1663); Weldon (*J. Soc. Chem. Ind.* **2**, 368; *Monit. scient.* [3] **13**, 1128; *J. B.* **1883**, 1664); Webster u. Castner (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **46**, 264; *C.-B.* **1887**, 1330); Anderson (*Z. angew. Chem.* **1889**, 188; *J. B.* **1889**, 2609). — Die Weiterentwicklung dieser Methode ist eng verknüpft mit derjenigen zur Darst. der Alkalimetalle nach Grabau, Castner und Netto. Beschreibung des Castner'schen Verfahrens zur Darst. des Al mittels Na aus Natriumaluminiumchlorid: (*Z. angew. Chem.* **1888**, 588; *Chem. N.* **58**, (1888) 64); Kosmann (*St. u. Eisen* **9**, 16; *C.-B.* **1889**, I, 328, 403). — Grabau (*Engl. Pat.* 9486 (1886); *C.-B.* **1887**, 1125) erhitzt $AlFl_3$ oder eine Doppelverbindung desselben im geschlossenen Gefäß mit metallischem K oder Na; ausführliche Beschreibung vgl. *Z. angew. Chem.* **1889**, 149; vgl. auch Ichon (*Ann. Min.* [8] **16**, 534; *J. B.* **1889**, 2610). Schmelzen von $AlFl_3$ mit Na war schon vorgeschlagen von Herzog (*Ind. Bl.* **22**, 339; *J. B.* **1885**, 2015; *C.-B.* **1885**, 907). — Brogowski (*D. R.-P.* 59240 (1890); *Ber.* **25**, (1892) 250 (Ref.)) läßt das Na dampfförmig von unten aus den geschmolzenen Kryolith durchziehen. — In einem besonderen Apparat werden 100 T. Kryolith mit 30 bis 100 T. abgeknistertem NaCl bei Rotglut im feuerfesten Thontiegel geschmolzen und auf den Boden der Schmelze 35 T. Na eingeführt. Netto (*Z. angew. Chem.* **1888**, 705; **1889**, 448, 513; *Dingl.* **269**, 398; *J. B.* **1888**, 2625; **1889**, 2610). Das so gewonnene Metall enthält nur 1.0 bis 1.5 % Verunreinigungen. Geringe Modifikationen dieses wichtigen Verfahrens: The Alliance Aluminium Co. (*Z. angew. Chem.* **1888**, 443; *J. B.* **1888**, 2626); Thompson u. White (*D. R.-P.* 42578 (1887); *J. B.* **1888**, 2626). Das erhaltene Al ist sehr rein (etwa $^1/_2$ % Verunreinigungen), wenn man die Kryolith-Kochsalzschmelze zunächst nur mit $^1/_3$ der ber. Menge Na umsetzt, das ausgeschiedene, sehr unreine Na abgießt und den Rest weiter mit Na behandelt. Alliance Aluminium Co. (*D. R.-P.* 50723 (1889); *J. B.* **1890**, 2627).

Vgl. hierzu Castner (*D. R.-P.* 52770 (1889)), S. 564. — 3. *Darstellung des Na und des Al in einem einzigen Prozess.* — Man bringt den aus einem Gemisch von Kreide, Kohle und Soda beim Glühen austretenden Natriumdampf mit erhitztem $AlCl_3$ zusammen. Deville. Oder man erhitzt Al_2O_3 mit Kohle und NaCl im Tiegel auf 700°. Howard, Bates u. Pendleton (*Engl. Pat.* 1909 (1879); *C.-B.* **1880**, 416). Man schmilzt 4 T. feinstes, trockenes Thonpulver mit 12 T. NaCl und 1 T. Kohle. Baldwin (*Engl. Pat.* 2584 (1887); *C.-B.* **1888**, 1141). — Gleiche Teile Bauxit und Korund werden mit 10 % NaFl und $CaFl_2$ calciniert und mit 10 % Holzkohle oder Oel vermischt. Die Mischung wird nach Zusatz von NaCl und KCl als Flußmittel getrocknet und in einem Gefäß mit durchlochtem Boden mit Natriumdämpfen behandelt, welche aus Holzkohle und Na_2CO_3 erzeugt werden. Auch kann man das Fluorid mit Cl in $AlCl_3$ verwandeln und dessen Dämpfe über Eisendrehspäne leiten, wodurch beigemengtes Fe usw. entfernt wird, und schließlich das $AlCl_3$ in gleicher Weise mit Natriumdampf behandeln. Gadsden (*D. R.-P.* 27571 (1883); *Ber.* **17**, (1884) (Ref.) 390). Ein sehr ähnliches Verfahren vgl. Foote (*Engl. Pat.* 4930 (1883); *Ber.* **17**, (1884) (Ref.) 450). Henne (*D. R.-P.* 32644 (1884); *Dingl.* 258, 166; *J. B.* **1885**, 2016). — Durch Erhitzen eines Gemisches von Alkalialuminat mit Kohle, Sägespänen oder Kohlenwasserstoffen in einer reduzierenden Flamme erhält man unter Entwicklung von Alkalimetall und CO direkt Aluminium. Meyer (*D. R.-P.* 59888 (1891); *Ber.* 25, (1892) (Ref.) 295).

γ) Durch Reduktion mittels anderer Metalle. — 1. Durch Umsetzung von geschmolzenem Kryolith mit Legierungen des Natriums mit Pb oder Sn soll die Rk. besser verlaufen, als bei Anwendung von reinem Natrium. Rogers (*Z. angew. Chem.* 1890, 51; *J. B.* **1890**, 2625). — 2. Zn reduziert Natriumaluminiumchlorid bei 250 bis 300°, wobei $ZnCl_2$ und eine Legierung von Zn mit Al gebildet wird, welche letztere bei höherer Temp. noch weitere Mengen von $AlCl_3$ zu zersetzen vermag. Der möglichst aluminiumreiche Regulus wird durch Weißglühen unter einer Decke von Natriumaluminiumchlorid mit wenig Flußspat von den letzten Resten des Zn befreit. Basset (*Dingl.* **173**, 359; *Wagners Jahresber.* **1864**, 20). Nach Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 43, (1855) 27) verpufft Zn bei Weißglut mit Natriumaluminiumchlorid; nach Flavitzky (*Ber.* **6**, 195; *J. B.* **1873**, 259) wird aus schmelzendem $ZnCl_2$ durch metallisches Al die ber. Menge Zn ausgeschieden. Wedding (*Dingl.* **177**, 327; *Wagners Jahresber.* 1865, 17) bestätigt jedoch die Brauchbarkeit des von Bassett angegebenen Verfahrens; auch Dullo (*Bull. soc. chim.* [2] 5, 472; *J. B.* **1866**, 841) reduziert Natriumaluminiumchlorid mit Zn, dessen Ueberschuß abdestilliert wird. — Man reduziert natürliche oder künstliche Sauerstoffverbindungen des Al mittels Zn, indem man sie zwecks besseren Zusammenbackens mit 10 bis 30 % Alkali- oder Erdalkalisulfat oder -karbonat vermischt. Sloet van Oldruitenborgh (*D. R.-P.* 57807 (1890); *Dingl.* 281, 81, 110; *J. B.* **1891**, 2598). — 60 T. Kaolin, 60 T. Galmei, 120 T. eines Gemenges von bituminöser Steinkohle und Weidenkohle und 3 T. NaCl werden in Retorten verschmolzen und die entstehende Legierung von Al und Zn durch Destillation zerlegt. Seymour u. Brown (*Engl. Pat.* 1639 (1884); *Ber.* **18**, (1885) (Ref.) 203; *J. B.* **1885**, 2015). — Man zersetzt Natriumaluminiumchlorid mittels Zn und schmilzt die erhaltene Legierung nochmals mit dem Doppelchlorid und einer geringen Menge Mg. Oder man schmilzt Al_2O_3 mit PbO, NaCl und Kohle, mahlt die Schmelze und erhitzt sie nochmals mit KCl und Magnesiumpulver. De Montgelas (*Engl. Pat.* 10605 und 10606 (1886); *C.-B.* **1887**, 424). — Nach dem Verf. von Lauterborn mit Hilfe von $K_4Fe(CN)_6$, vgl. bei Mg, S. 367. — 3. Doppelfluoride von Al mit einem Alkalimetall werden entweder mit fertigem Mg zersetzt, oder das Mg wird in ihrer Ggw. durch Elektrolyse von $MgCl_2$ bereitet. In letzterem Falle kann das $MgCl_2$ auch durch Erdalkalien ersetzt werden. Grätzel (*Engl. Pat.* 14325 (1885); *Ber.* **20**, (1887) (Ref.) 606). Beschreibung dieses Verf. vgl. Kosmann (*St. u. Eisen* 9, 16, 106; *C.-B.* **1889**, I, 328, 403). — 4. Man verschmilzt Kryolith mit $CaCl_2$ oder einem anderen Chloride oder Sulfide und reduziert mit

Mangan. auch unter Zusatz von Natrium. WELDON (*Dingl.* **252**, 515; *J. B.* **1884**, 1703). — 5. Durch Reduktion mittels fl. Fe im Bessemer-Konverter. THOMPSON (*Engl. Pat.* 2101 (1879); *C.-B.* **1880**, 576). — 6. Legierungen erhält man, indem man die zu legierenden Metalle mit gebrannten oder ungebrannten Thonen irgendwelcher Art, sowie mit einem Gemenge zusammenschmilzt, welches auf je 100 T. Al_2O_3 50 T. CaO und 30 T. NaCl enthält. CLARK (*D. R.-P.* 52639 (1889); *Ber.* **23**, (1890) 670). Oder man entschwefelt ein Metallsulfid, welches sich unter einer Decke von geschmolzenem Thon befindet, durch Erhitzen mit Kohle; das entstehende Metall legiert sich mit Aluminium. LEBEDEFF (*Engl. Pat.* 2241 (1892); *J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 273; *J. B.* **1893**, 522).

δ) *Durch Reduktion von (ev. intermediär entstehendem)* Al_2S_3. — Bereits PETITJEAN (*Dingl.* **148**, 371; *J. B.* **1858**, 136) schlägt die Reduktion von Al_2S_3 durch Fe oder durch Kohlenwasserstoffe vor. Nach dem Verf. von CORBELLI (*Report. of Pat. Invent. Oct.* 1858, 300) durch Erhitzen von $Al_2(SO_4)_3$ mit trockenem $K_4Fe(CN)_6$ und NaCl im Koksfeuer erhält man Fe, aber kein Aluminium. JOY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **36**, (1887). Dieses Verf. wird jedoch von HERZOG (vgl. unten) als zur Darst. von Al geeignet beschrieben. — Durch Glühen von Al_2S_3 mit Fe. LAUTERBORN (*D. R.-P.* 14495 (1880); *Dingl.* **242**, 70; *J. B.* **1881**, 1242); vgl. S. 561. — Aus Al_2S_3 oder dessen Doppelverbindung mit Na_2S durch Reduktion mit Kohlenwasserstoffen oder mit Eisenfeile. Oder man erhitzt das Al_2S_3 mit soviel $Al_2(SO_4)_3$, als zur ausschließlichen B. von Al und SO_2 notwendig ist. HERZOG (*Ind. Bl.* **22**, 339; *C.-B.* **1885**, 907; *J. B.* **1885**, 2015). — Durch Erhitzen von Al_2S_3 mit einer aus zwei Metallen bestehenden Legierung (z. B. Zn-Cu) erhält man eine Aluminiumlegierung, während das eine Metall (Zn) in Sulfid übergeht. PETIT-DEVAUCELLE (*D. R.-P.* 54132 (1889); *Ber.* **24**, (1891) 339). — Nach dem Verf. von MALOVICH (*D. R.-P.* 159632; 161428 (1902) wie Baryum, vgl. S. 9. — Poröses Al_2S_3 wird durch heiße reduzierende Gase, wie Kohlenwasserstoffe, Generatorgas u. a. m. in einen schwarzen, koksähnlichen Körper verwandelt, aus dem man durch Schmelzen mit Flußmitteln metallisches Al erhält. PENIAKOFF (*D. R.-P.* 83638 (1894); *J. B.* **1895**, 776). — Man leitet über poröses $Al_2(SO_4)_3$, welches man durch Entwässern des wasserhaltigen bei Ggw. von etwas NaCl bereitet, bei mäßiger Rotglut ein Gemisch von CS_2 mit einem reduzierenden Gase, wie CO, Kohlenwasserstoffen usw. SCHWAHN (*D. R.-P.* 160286 (1903); *C.-B.* **1905**, I, 1520). — Ein Gemisch von Al_2O_3 mit Kohle (Teer) wird bei Rotglut mit Dämpfen von CS_2 behandelt; das entstehende Al_2S_3 wird in einem Gasstrom zu Aluminium reduziert. REILLON u. MONTAGNE (*Engl. Pat.* 4576 (1887); *C.-B.* **1887**, 1125); REILLON, MONTAGNE u. BOURGEREL (*D. R.-P.* 41891 (1887); *J. B.* **1888**, 2626). — Man formt Ziegel aus Thonerde und Koks, behandelt diese bei höherer Temp. mit H_2S und erhitzt das gebildete Al_2S_3 mit wenig PbS und viel $PbSO_4$ zur hellen Rotglut; unter Entwicklung von SO_2 bildet sich Pb, welches das Al_2S_3 zu Al reduziert; das so entstehende PbS reduziert wiederum das $PbSO_4$ usw., bis das Al_2S_3 vollständig verbraucht ist. COMP. GÉN. D'ALUMINE (*Franz. Pat.* 255451; *J. B.* **1897**, 811). — 2 T. Al_2O_3 werden mit Petroleum zu einem Teig angemacht und mit 2 T. H_2SO_4 versetzt; ist die M. homogen geworden, so wird sie in einem auf Rotglut erhitzten Tiegel verkohlt, sodann pulverisiert und, mit der gleichen Menge eines anderen Metalls vermischt, im verschlossenen Tiegel auf Weißglut erhitzt. Es scheiden sich Körner von (scheinbar mit dem Fremdmetall verunreinigtem) Al aus. FAURIE (*Compt. rend.* **105**, 494; *J. B.* **1887**, 472). — Man erhitzt geglühten und gepulverten Thon im Gemisch mit $Ca_3(PO_4)_2$ und H_2SO_4 mit einem kohlehaltigen Stoff, wie Petroleum. Hierbei entsteht vielleicht zuerst CaS, alsdann Al_2S_3, worauf die Reduktion erfolgt. Das so dargestellte Al enthält etwas Phosphor. RÜBEL (*D. R.-P.* 140231 (1902); *C.-B.* **1903**, I, 800). — Man erhitzt $Al_2(SO_4)_3$ mit NaCl und läßt die aus $AlCl_3$ und Na_2SO_4 bestehende M. einige Zeit mit $Ca(OH)_2$ stehen, wobei sie sich, jedoch nur zum Teil, zu $CaCl_2$ und Al_2O_3 umsetzt Hierzu mischt man von neuem $Al_2(SO_4)_3$ und ein Reduktionsmittel, wie Zn, Fe oder Kohle und erhitzt diese Mischung mit einem Fremdmetall, z. B. Cu, mit dem sie nach: $2AlCl_3 + Al_2S_3 + 3CaCl_2 + 6Cu = 6CuCl_2 + 3CaS + 4Al$ reagiert. MANN (*D. R.-P.* 45775 (1887); *Ber.* **22**, (1889) (Ref.) 73). — Man trägt ein Gemenge von Sb_2S_3, Na_2CO_3 und $Al_2(SO_4)_3$ in einen mit Koks gefüllten, angeblasenen Ofen ein. Die Reduktion verläuft in zwei Phasen:

1) $2Sb_2S_3 + 6Na_2CO_3 + 3C = 6Na_2S + 9CO_2 + 4Sb$. — 2) $2Al_2(SO_4)_3 + 6Na_2S + 4Sb + 12C = 4Na_3SbS_3 + 4Al + 12CO$. Lauerborn (*Dingl.* 256, 226; *J. B.* 1885, 2016).

b) *Auf elektrochemischem Wege.* α) *Aus wässrigen Lösungen.* 1. *Aus Cyanidlösung.* — Man leitet in eine Alkalialuminatlösung HCN ein und elektrolysiert. Burghardt (*D. R.-P.* 45020 (1888); *Ber.* 21, (1888) (Ref.) 905). Oder man elektrolysiert eine durch Kochen von Aluminiumhydroxyd mit Ammoniumalaun und KCN erhaltene Lsg. mittels Aluminiumanoden bei 20 bis 50°. Wohle (*Engl. Pat.* 9253 (1890); *C.-B.* 1892, I, 111). — In Form eines dünnen Ueberzuges auf anderen Gegenständen erhält man das Al, wenn man den zu überziehenden Körper als Kathode gegenüber einer Aluminiumanode mit einem sehr wenig dichten Strom in einem Bade behandelt, welches aus 50 T. Alaun, 100 T. W. und 10 T. $AlCl_3.6H_2O$ besteht und welches nach dem Erhitzen auf 100° noch mit 39 T. KCN versetzt ist. (*Wied. Ann. Beibl.* 12, 692; *J. B.* 1888, 2625). — Ueberzüge aus Al erhält man auf elektrolytischem Wege aus einem Bade, welches auf 1 T. $Al(NO_3)_3$ die 30 bis 40-fache Menge gesättigter Lsg. von $NaHSO_4$ enthält. Das Gemisch wird mit NH_3 alkal. gemacht, mit etwas KCN versetzt und mittels Aluminiumelektroden elektrolysiert. Harris (*J. Soc. Chem. Ind.* 14, 166; *J. B.* 1895, 777). — 2. *Bei Gegenwart organischer Substanzen.* — Man elektrolysiert chlor- und alkalifreie Lsgg. von $Al(NO_3)_3$ bei Ggw. von organischen Säuren, Aldehyden, Alkoholen, Albuminaten oder Zuckerarten. Arwed-Walter (*Monit. scient.* [4] 1, 489; *J. B.* 1887, 2498; *D. R.-P.* 40626 (1886); *Ber.* 20, (1887) 622 (Ref.)). — Galvanische Ueberzüge von Al, ev. in Legierung mit anderen Metallen, erhält man durch Elektrolyse von Aluminiumsalzlösungen, denen nicht flüchtige, organische Säuren zugesetzt sind; durch Zusatz von Alkalinitrat oder -phosphat macht man das Bad leitungsfähiger. Ev. mitzulegierende Metalle werden als Cyanide hinzugefügt oder mit Hilfe des elektrischen Stromes in dem Bade aufgelöst. Falk u. Schaag (*D. R.-P.* 48078 (1888); *Ber.* 22, (1889) 843 (Ref.)). — Aus weinsäurehaltigen, ammoniakalischen Aluminiumsalzen läßt sich bei Anwendung eines Stromes von 12 Volt und 9 Amp. und einer Aluminium- oder Kohleanode Al auf einer Messingkathode niederschlagen. Warren (*Chem. N.* 73, 122; *Ber.* 29, (1896) (Ref.) 953). — Aluminiumüberzüge auf Metalle erhält man aus Bädern von Aluminiumtartrat unter Zusatz von 5 bis 10% Halogeniden bei 26 bis 40° und 4 bis 10 Volt Spannung. Gomes (*Engl. Pat.* 7205 (1894); *J. B.* 1897, 801). — Auch nach der Methode von Rietz u. Herold (*D. R.-P.* 58136 (1890)) wie Mg; vgl. S. 368. — 3. *Aus anderen Lösungen.* — Elektrolysiert man eine Lsg. von Ammoniumaluminiumchlorid unter Anwendung eines Kupferbleches als negativer Elektrode, so bedeckt sich dieses mit dichten und glänzenden Kristallkörnern. Bertrand (*Compt. rend.* 83, (1876) 854). — Man elektrolysiert eine Lsg. von Alaun, D. 1.03 bis 2.07, bei gewöhnlicher Temp., indem man die entstehende freie H_2SO_4 jeweilen mit Alkali neutralisiert, unter Anwendung einer Platinanode. Braun (*D. R.-P.* 28760 (1883); *Monit. scient.* [3] 14, 832; *Ber.* 17, (Ref.) 510; *J. B.* 1884, 1699). — Man elektrolysiert eine Lsg. von $AlCl_3$ mit Elektroden aus Messing oder Kupfer, wobei sich zuerst das als Verunreinigung vorhandene Fe niederschlägt. Alsdann elektrolysiert man unter Zusatz von 50% PbO, ZnO oder SnO_2 weiter. De Montgelas (*Engl. Pat.* 10607 (1886); *C.-B.* 1887, 424). — Eine wss. Lsg. von Alkalialuminat wird unter Benutzung einer Quecksilberkathode und einer Anode, die aus einem Gemenge von Al_2O_3 und Kohle besteht, elektrolysiert. Das sich bildende Amalgam wird durch Auspressen durch lederne Beutel oder durch Destillation verarbeitet. Roger (*D. R.-P.* 83109 (1895); *J. B.* 1895, 776). — Auch nach der Methode von Nahnsen u. Pfleger (*D. R.-P.* 46753 (1888)) wie Mg; vgl. S. 368. — Wöhler (*Ann.* 99, (1856) 256) vermochte aus der Lsg. von Kryolith in wss. NaOH durch Elektrolyse kein Al abzuscheiden. Auch Deville hatte bei der Elektrolyse wss. Aluminiumverbindungen keinen Erfolg; gegen Gore (*Phil. Mag.* [4] 7, 227; *J. B.* 1854, 332). Ueber die elektrolytische Abscheidung von Al aus $AlBr_3$ in Lsg. von Aethylbromid vgl. Patten (*J. Phys. Chem.* 8, 548; *C.-B.* 1905, I, 425).

β) *Aus Schmelzflüssen.* 1. *Aus Doppelhalogeniden des Al.* — Bereits Bunsen (*Pogg.* 92, 648; *J. B.* 1854, 328) elektrolysierte schmelzendes Natriumaluminiumchlorid, welches er durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhalten hatte; über die Arbeitsweise vgl. beim Mg, S. 368. Er erhielt das Al in Form eines Pulvers, welches er dadurch zu Kugeln vereinigte, daß er während der Elektrolyse geschmolzenes und gepulvertes NaCl eintrug, bis sich die Temp. nahe zum

Schmp. des Ag steigern ließ; unter weißglühendem NaCl zu einem Regulus zusammenschmelzbar. Bunsen. Das sich zuerst abscheidende Metall ist brüchig, da es die Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien enthält. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **43**, 27); vgl. daselbst die Ausführung der Elektrolyse nach Deville. Vgl. ferner Berthaut (*Engl. Pat.* 3579 (1879); *C.-B.* **1880**, 736). Nach Feldmann (*D. R.-P.* 50370 (1888); *Ber.* **23**, (1890) 216) setzt man dem Natriumaluminiumchlorid vorteilhaft CaO zu. — Durch Elektrolyse von geschmolzenem Kryolith. Kleinert (*Eng. and Mining Journ.* **1887**, 256; *C.-B.* **1887**, 1120); hierzu auch Rogers (*Chem. N.* **60**, 228, 237; *J. B.* **1889**, 464). Obgleich der feste Kryolith eine D. besitzt, welche etwa um 0.3 höher ist, als die des Al, fließt er in der Schmelze doch über diesem, da er beim Erhitzen seine D. sehr stark vermindert. Z. B. besaß geschmolzener grönländischer Kryolith D. 2.08, geschmolzenes Handelsaluminium D. 2.54. Jos. W. Richards (*J. Franklin Inst.* **138**, 51; *J. B.* **1894**, 593). — Durch Elektrolyse niedrig schmelzender Gemische von Kryolith mit anderen Salzen. Ein Gemisch mit NaCl schmilzt schon bei Rotglut. Gauduin (*Monit. scient.* **11**, 62; *J. B.* **1869**, 1016; vgl. auch Garneri (*Engl. Pat.* 715 (1872); *Ber.* **6**, (1873) 150). Durch gleichzeitiges Mitelektrolysieren eines Alkalichlorides erreicht man auch Regeneration des Alkalialuminiumdoppelfluorides. Es entweicht dann Cl und es bildet sich Alkalifluorid, welches mit einer geeigneten Menge entwässertem Alaun unter Zusatz von Alkalisulfat geschmolzen wird. Man erhält dann nach: $7NaFl + 2KAl(SO_4)_2 = NaFl,2AlFl_3 + K_2SO_4 + 3Na_2SO_4$ ein Doppelfluorid von stets konstanter Zus., dem der Gehalt an Sulfat durch W. entzogen wird. Diehl (*D. R.-P.* 59447 (1890); *Ber.* **25**, (1892) 250 (Ref.)). — Den gleichen Zweck erreicht man in der Weise, daß man ein Alkalidoppelfluorid und ein Alkali mittels des elektrischen Lichtbogens in der Weise erhitzt, daß die Elektroden in der gemischten und pulverisierten M. liegen, wobei sich das Al an der negativen Elektrode abscheidet, während das Alkalidoppelfluorid dadurch immer wieder regeneriert wird, daß der Schmelzbehälter mit Bauxit oder Thon ausgefüttert ist. Kleiner-Fierz (*D. R.-P.* 42022 (1886); *Ber.* **21**, (1888) 267 (Ref.)). — Um aus $AlFl_3$ außer Al noch Alkali- oder Alkalialuminiumfluorid darstellen zu können, elektrolysiert man mittels Kohleanoden und Aluminiumkathoden eine Mischung von $AlFl_3$ oder Oxyfluorid mit Na_2CO_3. Die Rk. verläuft nach: $4AlFl_3 + 6Na_2CO_3 + 3C = 4Al + 12NaFl + 9CO_2$ bzw. nach: $8AlFl_3 + 6Na_2CO_3 + 3C = 4Al + 4(3NaFl,AlFl_3) + 9CO_2$; oder, bei Anwendung von Oxyfluorid, nach: $2Al_2OFl_4 + 4Na_2CO_3 + 3C = 4Al + 8NaFl + 7CO_2$, bzw.: $3Al_2OFl_4 + 3Na_2CO_3 + 3C = 4Al + 2(3NaFl.AlFl_3) + 6CO_2$. Grabau (*D. R.-P.* 62851 (1891); *Ber.* **25**, (1892) (Ref.) 814). — Man bereitet ein Doppelfluorid durch Zusammenschmelzen von NaFl mit Alaun nach: $7NaFl + 2KAl(SO_4)_2 = NaFl,2AlFl_3 + 3Na_2SO_4 + K_2SO_4$, oder nach: $14(AlFl_3,3NaFl) + 10KAl(SO_4)_2 = 12(NaFl,2AlFl_3) + 5K_2SO_4 + 15Na_2SO_4$, in beiden Fällen bei Ggw. von Na_2SO_4. Die Schmelze wird mit W. ausgelaugt und das unl. Doppelfluorid mit NaCl zusammengeschmolzen und elektrolysiert. Hierbei bildet sich außer Al wieder NaFl, welches von neuem in den Prozeß eingeführt wird. Statt des Alauns läßt sich auch $Al(NO_3)_3$ und statt des NaFl, wenigstens zum Teil, $BaFl_2$ verwenden. Diehl (*Z. angew. Chem.* **1890**, 365; *J. B.* **1890**, 2626). — Eine Schmelze von $AlFl_3$ (ev. im Gemisch mit Alkalichlorid) wird elektrolysiert unter Verwendung einer Anode, welche aus mit Aluminiumsilikat bedeckter Preßkohle besteht. Während sich an der Kathode Al abscheidet, zersetzt das gebildete Fl das Silikat unter B. von $AlFl_3$ und $SiFl_4$. Lossier (*Dingl.* **257**, 285; *J. B.* **1885**, 2016). — Statt der Doppelfluoride mit Alkalien lassen sich vorteilhaft solche mit Erdalkalien, Mg oder Zn benutzen, welche man nach Beigabe von $SrCl_2$ elektrolysiert. Die hierbei verbleibenden Rückstände können durch Zugabe von $AlCl_3$ wieder regeneriert werden. Feldmann (*D. R.-P.* 49915 (1887); *Ber.* **23**, (1890) 122 (Ref.)). — Apparatur für die Elektrolyse von Chlorid oder Fluorid: Graetzel (*D. R.-P.* 26962 (1883); *Polyt. Notizbl.* **39**, 211; *C.-B.* **1884**, 854); De Grousilliers (*Dingl.* **260**, 379; *J. B.* **1886**, 2018). Ueber eine Apparatur, durch welche die Verflüchtigung des Al bei seiner elektrolytischen Darst. vermieden werden soll: Tone (*D. R.-P.* 174476 (1903); *C.-B.* **1906**, II, 1150). — Ueber Darst. von Al aus $3NaFl,AlFl_3$ im elektrischen Ofen in kleinerem Maßstabe, über die dabei innezuhaltenden Stromstärken und erzielten Ausbeuten: Haber u. Geipert (*Z. Elektrochem.* **8**, 1, 26; *C.-B.* **1902**, I, 378; Haber (*Z. Elektrochem.* **8**, 607; *C.-B.* **1902**, II, 862). —

Das bei der Elektrolyse entstehende Cl entfernt man vorteilhaft durch Arbeiten im Vakuum. SPRENGER (*D. R.-P.* 39554 (1886); *Ber.* 20, (1887) (Ref.) 486). Um das bei der Elektrolyse an der Anode frei werdende Halogen unschädlich zu machen, fügt man entweder der Schmelze wasserhaltiges $AlCl_3$ hinzu oder leitet Wasserdampf ein, wodurch sich H bildet, welcher sich mit dem Halogen zu Halogenwasserstoff vereinigt. GOOCH u. WALDO (*D. R.-P.* 82148 (1894); 82355 (1894); *J. B.* **1895**, 775). Verwendet man das bei der Elektrolyse freiwerdende Cl sogleich als Chlorierungsmittel für ein Gemisch von Al_2O_3 und Kohle, so kann man durch Einleiten der entstehenden Dämpfe von $AlCl_3$ in die Schmelze diese stets regenerieren. DANIEL (*D. R.-P.* 50054 (1889); *Ber.* **23**, (1890) 216).

2. *Durch elektrolytische Zersetzung von Al_2O_3, wobei Kryolith oder ähnliche Verbb. als Flussmittel dienen.* — Diese Methode ist jetzt die fast ausschließlich angewandte. Sie wurde von HALL (*Am. Pat.* 400664 und 400766 (1886)), sowie von HÉROULT (*D. R.-P.* 47165 (1887)) in Vorschlag gebracht. Ueber dieses Verfahren vgl. HENDERSON (*Z. angew. Chem.* **1888**, 442; *C.-B.* **1888**, 2625); KUSS (*Ann. Min.* [8] **16**, 545; *J. B.* **1889**, 2610); KOSSMANN (*St. u. Eisen* **1889**, 106; *C.-B.* **1889**, I, 403). — Man elektrolysiert ein eisenhaltiges Gemisch von 60 T. NaCl, 30 T. $3NaFl,AlFl_3$, 5 T. Al_2O_3 und 5 T. SiO_2 bei 850°; man erhält dabei der Reihe nach: 1) Fe. 2) Fe mit etwas Si. 3) Ferrosilicium. 4) Aluminiumhaltiges Ferrosilicium. 5) Siliciumaluminium. 6) Al, siliciumhaltig. 7) Al, natriumhaltig. MINET (*Compt. rend.* **112**, 1215; *Ber.* **24**, (1891) 591 (Ref.)). — Man elektrolysiert eine Schmelze von Al_2O_3 im Gemisch mit dem Chlorid und Oxyd eines elektropositiveren Metalles (z. B. Ca). Es wird an der positiven Elektrode primär Cl entwickelt, welches mit dem CaO unter B. von $CaCl_2$ und O reagiert, während an der negativen primär Ca frei wird, welches sich mit Al_2O_3 umsetzt. GRÄTZEL (*D. R.-P.* 58600 (1890); *Ber.* **25**, (1892) 225 (Ref.)). — Man elektrolysiert ein Gemenge von 70 T. NaCl und 30 T. Natriumaluminiumfluorid unter zeitweisem Nachfüllen mit einem Gemenge von Al_2O_3 und $AlFl_3$ mit 4000 Amp. und 7.5 Volt. MINET (*Z. Elektrochem.* **3**, 169; *J. B.* **1897**, 798). — Al_2O_3 wird in einem aus NaCl, Flußspat, Alkalisilikat und Natriumborat oder Borsäure bestehenden Bade gelöst und elektrolysiert, wobei das eiserne Schmelzgefäß als Kathode, Kohle als Anode dient. JULIEN (*Franz. Pat.* 250110; *Monit. scient.* [4] **10**, 146; *J. B.* **1897**, 797). COWLES (*Dingl.* **258**, 166; *J. B.* **1885**, 2016) elektrolysiert ein Gemisch von Thonerde und Kohlepulver unter Zusatz von Metallen. Die entstehende Legierung wird später durch Amalgamations- oder andere Verfahren zerlegt. E. u. A. COWLES (*D. R.-P.* 33672 (1885); 35579 (1885); 36601 (1886); 36602 (1886); *Ber.* **19**, (1886) 515, 719 (Ref.)). Beschreibung dieses Verfahrens: KOSSMANN (*St. u. Eisen* **9**, 16, 106; *C.-B.* **1889**, I, 328, 403). — Apparatur für die Elektrolyse von Al_2O_3: E. H. COWLES u. MABERY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **30**, 308; *J. B.* **1885**, 2013). — Ueber die Menge des aus Schmelzen elektrolytisch abgeschiedenen Al in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und der angewandten Elektrizitätsmenge: MINET (*Compt. rend.* **110**, 342; *Ber.* **23**, (1890) 227 (Ref.)). Ueber die physikalischen Eigenschaften der für die Darst. von Al aus $AlFl_3$ und NaFl angewandten Schmelzen: MINET (*Compt. rend.* **111**, 603; *Ber.* **23**, (1890) 728 (Ref.); *Compt. rend.* **112**, 231; *J. B.* **1891**, 2594).

3. *Durch Elektrolyse von Sulfiden.* — Eine nach: $4AlFl_3 + 6Na_2S = 2(3NaFl,AlFl_3) + 3Na_2S,Al_2S_3$ zusammengeschmolzene M. wird durch Gleichstrom von fünf bis sechs Volt Spannung und Stromdichte von 0.6 Amp. pro qcm auf 850° erhitzt und im Schmelzen erhalten. Hierbei wird zunächst das Sulfosalz nach: $3Na_2S,Al_2S_3 = 3Na_2S + 2Al + 3S$ zerlegt, worauf dann das Na_2S nach: $3Na_2S + 2(3NaFl,AlFl_3) = 12NaFl + 2Al + 3S$ weiter reagiert. Als Rohstoff dient Bauxit; sämtliche anderen für das Verfahren notwendigen Bestandteile, außer Kohle, werden durch einen im Patent beschriebenen Kreisprozeß regeneriert. GIN (*D. R.-P.* 148627 (1902); *C.-B.* **1904**, I, 559). — Man erhitzt Sulfide oder Polysulfide der Alkalien oder Erdalkalien mit Al_2O_3 oder $Al(OH)_3$ bei Ggw. von Kohle und Schwefel und elektrolysiert die Schmelze der so erhaltenen Doppelsulfide im Gemisch mit Alkali- oder Erdalkalichloriden oder -fluoriden mittels eines schwach gespannten Stromes. BUCHERER (*D. R.-P.* 63995 (1892); *J. B.* **1893**, 520). Vgl. auch ALUMINIUMINDUSTR. A.-G. (*D. R.-P.* 68909

(1890); *J. B.* **1893**, 521). — Doppelsulfide mit Alkalien, welche zur elektrolytischen Gewinnung von Al dienen können, erhält man durch Erhitzen einer Schmelze von Al_2O_3 mit Alkalikarbonat in einer Atmosphäre von CS_2 bei Rotglut nach: $Al_2O_3 + 3Na_2CO_3 + 3CS_2 = 2Na_3AlS_3 + 6CO_2$. JAENNIGEN (*D. R.-P.* 80944 (1894); *Ber.* **28**, (1895) 659 (Ref.)).

4. *Verschiedenes.* — Disthen wird durch den zwischen Kohlespitzen gebildeten elektrischen Flammenbogen reduziert. DUVIVIER (*Compt. rend.* **38**, 1066; *J. B.* **1854**, 328). — Man elektrolysiert geschmolzenes Aluminiumphosphat oder -borat. A. WINKLER (*D. R.-P.* 45824 (1888); *Ber.* **22**, (1889) 73 (Ref.)). — Nach dem Verf. von KNÖFLER u. LEDDERBOGE wie Mg, vgl. S. 368. Ein sehr ähnliches Verf. vgl. GERARD-LESCUYER (*D. R.-P.* 48040 (1889); *J. B.* **1890**, 2623). — Um die bei der Elektrolyse eines Gemisches von Aluminiummineralien mit Kohle freiwerdenden Fremdmetalle zu verbrennen, fügt man während der Elektrolyse Alkalinitrite hinzu, oder man verwandelt dieselben durch Beigabe von Alkalisulfid in Sulfide, die dann gleichfalls durch Nitrit verbrannt werden. BERG (*D. R.-P.* 56913 (1890); *Ber.* **24**, (1891) 984 (Ref.)).

Der Vorschlag, den elektrischen Strom nicht nur zur Elektrolyse, sondern auch zur Schmelzung der Erze zu verwenden, ist bereits 1883 von BRADLEY gemacht worden; vgl. BORCHERS (*Z. Elektrochem.* **8**, 453; *J. B.* **1897**, 798).

Vorträge und Abhandlungen über verschiedene Verfahren der Gewinnung des Al im allgemeinen: LODIN (*Ann. Min.* [8] **16**, 559); KOSMANN (*St. u. Eisen* **9**, 16, 106; *C.-B.* **1889**, I, 328, 403); DAGGER (*Chem. N.* **60**, (1889) 211, 225, 241); WAHL (*Chem. N.* **60**, (1889) 292); BEDSON (*Chem. N.* **60**, (1889) 199); ROSCOE (*Chem. N.* **59**, 283; *J. Soc. Chem. Ind.* **8**, 463; *J. B.* **1889**, 2609). WARREN (*Chem. N.* **62**, 51; *J. B.* **1890**, 2626); ALUMINIUM A.-G. NEUHAUSEN (*Z. angew. Chem.* **1890**, 433, 483); ROSCOE (*Dingl.* **275**, (1890) 521); KOSMANN (*St. u. Eisen* **10**, 517, 695; *C.-B.* **1890**, II, 178, 496); DAGGER (*J. Soc. Chem. Ind.* **10**, 432; **11**, 124; *J. B.* **1891**, 2594; **1892**, 2652); C. WINKLER (*Chem. Ztg.* **1892**, 349; *J. B.* **1892**, 2649). HUNT (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 124; *J. B.* **1892**, 2652); CLAUDY (*Oesterr. Z. Berg.-Hüttenw.* **39**, 221; *C.-B.* **1891**, II, 316); W. H. (*Dingl.* **284**, 253; *C.-B.* **1892**, II, 276). BUCHERER (*Z. angew. Chem.* **1893**, 515; *J. B.* **1893**, 520). DREYFUSS (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, 481; *C.-B.* **1893**, II, 341). BORCHERS (*Z. Elektrochem.* **3**, 189, 213, 239, 260; *J. B.* **1897**, 305). RICHARDS (*J. Franklin Inst.* **141**, 357; *J. B.* **1897**, 797). MINET (*Z. angew. Chem.* **1898**, 107; *J. B.* **1898**, 635). WALLACE (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, 308; *J. B.* **1898**, 636); GIN (*Chem. N.* **88**, 62; *C.-B.* **1903**, II, 748).

c) *Verunreinigungen; Reinigung.* — Das käufl. Al enthielt früher Cu, Fe, Si und Spuren von Blei. SALVÉTAT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, 265; *J. B.* **1856**, 341); POGGENDORFF (*Pogg.* **97**, 643; *J. B.* **1856**, 232). Später dargestelltes erwies sich als frei von Cu und enthielt nur wenig Si und Fe. HIRZEL (*Z. Pharm.* **1858**, 145, 177; *J. B.* **1858**, 137). ERDMANN (*J. prakt. Chem.* **67**, 194; *J. B.* **1856**, 341) fand auch erhebliche Mengen von Zn; MALLET (*Instit.* **1858**, 16; *J. B.* **1857**, 151) fand außer Fe und Si eine Spur Na und vielleicht eine Spur Ti. Vgl. besonders KARMARSCH (*Mitt. Hannover. Gewerbever.* **1859**, 70). Im Jahre 1868 enthielt käufl. Al 0.7 % Si, 4.6 bis 7.5 % Fe; Aluminiumdraht enthielt 3.7 % Si und 1.6 % Fe, Blattaluminium 2.94 % Fe. RAMMELSBERG (*Ber.* **1**, 222; *J. B.* **1868**, 915). 1876 enthielt es 0.4 und 1.0 % Si, 1.4 und 1.3 % Fe, 0.2 % Pb, 0.4 und 0.1 % Cu. HAMPE (*Ann.* **183**, (1876) 75). 1896 wurde als Verunreinigungen beobachtet C, Fe, Si, Na und N. Das elektrolytisch hergestellte Al ist verunreinigt durch Fe und Si, welche teils aus dem verarbeiteten Material, teils auch aus den Elektroden und dem Tiegel stammen; ferner kann es mehr als 0.1 % C enthalten, sowie auch etwas Stickstoff. MOISSAN (*Compt. rend.* **119**, 12; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, 1021; *J. B.* **1894**, 593). Ferner durch Na, welches im Gebrauch des Al besondere Nachteile mit sich bringt. MOISSAN (*Compt. rend.* **121**, 794; *J. B.* **1895**, 780; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 337). — Wurde das Al aus Kryolith im Porzellantiegel dargestellt, so kann es mehr als 10 % Si enthalten. RAMMELSBERG. Vgl. auch Aluminiumsilicid. — Enthält es Na, so liefert es beim Glühen im Dampfe von $AlCl_3$, welcher mit Hilfe von H darübergeleitet wird, ein Sublimat von Natriumaluminiumchlorid und kann so gereinigt werden. DEVILLE. — Aus Legierungen mit Fe kann man durch Schmelzen mit S das Fe zum großen Teil entfernen; die angereicherte Legierung wird dann elektrolytisch weiter verarbeitet. DIEHL (*D. R.-P.* 59406 (1890); *Ber.* **25**, (1892) 250 (Ref.)). — Zur Reinigung des Al von C, Fe, Si, Na, N usw. schmilzt man es mit $NaNO_3$ um. PLACET (*D. R.-P.* 96233 (1896); *C.-B.* **1898**, I, 1183) empfiehlt statt dessen Bichromate, Permanganate, CrO_3 usw., wobei aber bei Anwendung eines Ueberschusses dieser Oxydationsmittel Cr bzw. Mn in das Al übergehen kann. — Zur Reinigung benutzt man auch das unreine Al als Anode in schmelzflüssigem Zustande bei der Elektrolyse eines Aluminiumdoppelfluorides. Es wandert dabei zur Kathode, während Si, Fe und Cu an der Anode bleiben. Mg, Na und K werden zwar aufgelöst, scheiden sich aber nicht an der

Kathode ab. THE PITTSBURGH REDUCTION COMP. (*D. R.-P.* 133909 (1901); *C.-B.* **1902**, II, 976). Ueber eine elektrolytische Reinigungsmethode von unreinem, schmelzflüssigem Al oder einer leitenden Verb. desselben: BETTS (*D. R.-P.* 186182 (1906); *C.-B.* **1907**, II, 1040). Zur Reinigung von P_2O_5 und Si setzt man bei der Darst. CaO zu. RÜBEL (*D. R.-P.* 141105 (1902); *C.-B.* **1903**, I, 942). — Oberflächlich verunreinigtes Al reinigen DEVILLE sowie CH. u. A. TISSIER (*Compt. rend.* **40**, 1202; *J. B.* **1855**, 352) durch Abbeizen mit konz. wss. KOH, dann mit HNO_3. Siliciumhaltiges Al entwickelt in schmelzendem KOH einige Gasblasen und erhält eine reine Oberfläche. DEVILLE.

E. Physikalische Eigenschaften. a) *Aeusseres.* — Besitzt in dichtem Zustande die Farbe und den Glanz des Zinns. WÖHLER. Schön weiß, im Vergleich mit Ag etwas bläulich, besonders nach dem Hämmern. Auch eisen- und siliciumhaltiges Al zeigt einen deutlicheren Stich ins Blaue als reines Al. DEVILLE. Chemisch reines Al zeigt zinnweiße Schnittflächen. MALLET (*Chem. N.* **46**, 178; *J. B.* **1882**, 277). Käufliches Al besitzt die Farbe des Pt und steht zwischen derjenigen des Zn und Sn. Die Bruchflächen zeigen körniges Gefüge, um so feiner, je mehr das Metall durch Bearbeitung verdichtet wurde. KARMARSCH. Auch reines Al zeigt feinkörnigen Bruch. MALLET. — KALISCHER (*Ber.* **15**, (1882) 702) konnte an in Barrenform gegossenem Al durch Aetzen keine Kristallstruktur entdecken. Bei geeigneter Kühlung zeigt das Al dendritische Kristalle. CAMPBELL (*J. Franklin Inst.* **154**, 131; *C.-B.* **1902**, II, 728). Beim Erhitzen in MOISSAN's heißkaltem Rohr mittels 250 Amp. und 70 Volt setzt es sich im kalten Teil als graues, nur leicht zusammenhängendes Pulver ab, das beim Behandeln mit W. kleine Aluminiumkügelchen von metallischem Glanze zu Boden fallen läßt. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 1429; *J. B.* **1893**, 203). Auch nach der älteren Darstellungsmethode von WÖHLER erhält man das Al als graues Pulver, ähnlich dem gepulverten Pt, untermischt mit zinnweißen Flittern. Dieses Pulver läßt sich zu metallglänzenden Flittern zusammendrücken. WÖHLER. — Wird Aluminiumfolie durch elektrische Entladungen (mit sechs Groveelementen) im evakuierten Rohr verflüchtigt, so bildet das Al einen im durchfallenden Lichte braunen Spiegel. WRIGHT (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **13**, 49; Ausz. *Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 203; *J. B.* **1877**, 170). — Auch in *kolloidale Form* überführbar. Durch Zerstäubung zuerst von BILLITZER (*Ber.* **35**, (1902) 1933) erhalten; vgl. auch EHRENHAFT (*Anz. Wien. Akad.* **39**, (1902) 241). In ätherischer Lsg. entsteht es nach der beim kolloidalen Sb (vgl. Bd. II, 2, S. 655) beschriebenen Weise. Da das Al in kathodischer Hinsicht sehr hart ist, so muß die Stromstärke in der Primärleitung eine ziemlich große sein. SVEDBERG (*Ber.* **38**, (1905) 3618).

b) *Dichte, Härte, Elastizität.* — D. 2.50, gehämmert 2.67, WÖHLER; 2.56, nach dem Walzen 2.65 bis 2.67, DEVILLE; als Draht 2.664 bis 2.67 bei 6 bis 9°, BUFF (*Ann.* **102**, (1857) 276). $D.^4$ des chemisch reinen 2.583, MALLET; D. des käufl. gegossenen 2.73 bis 2.769, des dickeren Blechs 2.77, des dünneren 2.798, KARMARSCH (*Mitt. Hannover, Gewerbever.* **1855**, 343). $D.^{4.5}$ des gehämmerten 2.75, HIRZEL (*Z. Pharm.* **1858**, 145, 177; *J. B.* **1858**, 137). $D.^{720}$ des geschmolzenen 2.426. TOEPLER (*Wied. Ann.* **53**, 343; *J. B.* **1894**, 84). Ein Stab von 1 dcm Länge dehnt sich bei Temp.-Erhöhung um 1° aus um 0.002318 mm. FIZEAU (*Pogg.* **138**, 30; *J. B.* **1865**, 20); um 0.002354 mm. GLATZEL (*Pogg.* **160**, 497; *J. B.* **1877**, 96). Ausdehnungskoeffizient bei 600°: 0.0000315. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1444). 1 g Al dehnt sich beim Schmelzen um 0.019 ccm, d. h. um 4.8 % aus. TOEPLER. Lineare Kompressibilität pro 1000000 und 1 Atmosphäre Druck: 0.588. BUCHANAN (*Proc. Roy. Soc.* **73**, 296; *C.-B* **1904**, I, 1642). — Gegossenes Al besitzt die Härte des gegossenen Ag, DEVILLE, KARMARSCH; Feinsilberblech und Draht ritzen gegossenes Al. KARMARSCH. Chemisch reines Al ist etwas weicher als ungereinigtes. Es erträgt mehrmaliges Biegen ohne „Geschrei"; leicht hämmerbar. MALLET. Wird beim Hämmern eisenhart und elastisch. DE-

ville. Vollkommen geschmeidig, läßt sich zu dünnen Platten aushämmern. Wöhler, Deville. Läßt sich wie Au und Ag zu dünnen Blättchen ausschlagen, Degousse (*Répert chim. appl.* 1859, 435, 488; *J. B.* **1859**, 142); 16 Quadratzoll dieses Blattaluminiums wiegen 16 mg. Wöhler. Läßt sich zu sehr feinem Draht ausziehen. Deville. Läßt sich stanzen und prägen. Ueber Zugfestigkeit verschiedener Arten von Al vgl. Haber u. Geipert (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 1, 26, 607). Läßt sich leicht feilen; verstopft den Feilhieb nach Karmarsch, dagegen nicht nach Deville. Die Festigkeit des ausgeglühten Aluminiumdrahtes steht zwischen derjenigen des Zn und des Sn, Karmarsch, sie wird durch kaltes Hämmern bis zu derjenigen des gehämmerten Cu gesteigert. Burg (*Dingl.* **151**, 286; *J. B.* **1858**, 136). Elastizitätsmodul bei 20° in kg/m² 7200. Landolt-Börnstein (3. Aufl. (1905), S. 43). Wird kurz vor dem Schmp. äußerst spröde. Pionchon (*Compt. rend.* **115**, 162; *J. B.* **1892**, 299). Wird gegen 600° körnig und leicht zerbrechlich; erhitzt man es höher, so wird es breiig und läßt sich mit einem Messer schneiden, die Schnittflächen zeigen körniges Gefüge. In kleinen Mengen kann es dann im Mörser zerstoßen werden. Granger (*Bull. soc. chim.* [2] **27**, 789; *C.-B.* **1902**, II, 689). — Schweißbar. Heraeus (*Chem. Ztg.* **25**, 69; *C.-B.* **1901**, I, 480; *D. R.-P.* 118860 (1900); *C.-B.* **1901**, I, 867). — Auf Glas geschmolzenes Al adhäriert nach dem Erkalten vorzüglich an dem Glase. Margot (*Arch. phys. nat.* **33**, 161; *J. B.* **1895**, 201). — Durch Dehnung gestrecktes Al zieht sich nach Aufhören des Zuges zwar wieder auf sein ursprüngliches Vol. zusammen, wenn es nicht überlastet gewesen war; aber diese Ueberlastung tritt beim Al leichter ein, als bei der Mehrzahl der anderen Metalle. Morley u. Tomlinson (*Phil. Mag.* [6] **11**, 380; *C.-B.* **1906**, I, 1144). — Durch Zusatz von 4 bis 7% P wird die Zähigkeit, D. und Elastizität erhöht. Rübel (*D. R.-P.* 131517 (1901); *C.-B.* **1902**, I, 1260). — Klang stark und hell. Deville, Karmarsch.

c) *Schmelzpunkt; thermische Eigenschaften.* — Schmilzt schwieriger als Zn, leichter als Ag, Deville; käufl. Al mit 4.6% Fe schmilzt bei etwa 700°. Heeren. (*Mitt. Hannover. Gewerbever.* 1855, 340). Schmp. 654.5°, Heycock u. Neville (*J. Chem. Soc.* **67**, 160; *J. B.* **1895**, 424); 660°, Holman, Lawrence u. Barr (*Phil. Mag.* [5] **42**, 37; *J. B.* **1896**, 67); 654.5°, Callendar (*Phil. Mag.* [5] **48**, 519; *J. B.* **1899**, 121). Reines Al schmilzt leichter als unreines. H. Rose (*Pogg.* **56**, (1855) 152). Diese auffallende Tatsache läßt sich vielleicht durch Annahme von Sinterung erklären, welche bei Ggw. höher schmelzender Verunreinigungen den wahren Schmp. verdeckt. Rohland (*Technol. Mitt. des Bayr. Gewerbemuseums Nürnberg* **1906**, 301; *C.-B.* **1906**, I, 1401). — Bei Weißglut nicht flüchtig. Deville. — Wärmeleitfähigkeit bei 0°: 0.3435; bei 100°: 0.3619. Lorenz (*Wied. Ann.* **13**, 422, 582; *J. B.* **1881**, 94). Ueber diejenige von unreinem Al vgl. Jaeger u. Disselhorst (*Abh. d. physik. techn. Reichsanst.* 3, (1900) 269). Die Wärmeleitfähigkeit, in Pfund-Fuß-Minuten ausgedrückt, beträgt 0.072. Mitchell (*Proc. Roy. Soc. Edinb.* **17**, 300; *Wied. Ann. Beibl.* **15**, 269; *J. B.* **1891**, 230). — Spez. Wärme des chemisch reinen Al zwischen 0 und 100°: 0.2253. Mallet (*Chem. N.* **46**, 178; *J. B.* **1882**, 277). Spez. Wärme zwischen 14 und 97°: 0.2143. Regnault. Spez. Wärme eines Al, welches durch 0.96% Fe verunreinigt war: 0.218107. Louginine (*Ann. Chim. Phys.* [5] **27**, 398; *J. B.* **1882**, 98). Wahre spez. Wärme nach Richards (*Chem. N.* **65**, 97; *J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 440; *J. B.* **1892**, 299):

	0.2220	0.2240	0.2320	0.2845
bei Temp.:	0°	20°	100°	625°.

Spez. Wärme	0.1677	0.1984	0.2198	0.2249	0.2356
bei Temp.:	—182 bis +15°	—78 bis +15°	+15 bis 185°	+15 bis 335°	+16 bis 435°

Tilden (*Proc. Roy. Soc.* **71**, 220; *C.-B.* **1903**, I, 753). — Atomwärme bei

der mittleren Temp. von -85^0: 4.66; bei derjenigen von $+60^0$: 5.91. SCHMITZ (*Proc. Roy. Soc.* **72**, 177; *C.-B.* **1903**, II, 701).

Bei der Temp.:	-100^0	0^0	$+100^0$	$+300^0$	$+500^0$	$+650^0$
beträgt die spez. Wärme:	0.1893	0.2098	0.2236	0.2434	0.2739	0.32
und die Atomwärme:	5.12	5.65	6.02	6.58	7.40	8.6

LAEMMEL (*Ann. Phys.* [4] **16**, 551; *C.-B.* **1905**, I, 1075). — Die spez. Wärme bei verschiedenen Tempp. läßt sich berechnen nach der Formel: 0.2116 (1 + 0.00004493 t). NACCARI (*Gazz. chim. ital.* **18**, 13; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, 326; *J. B.* **1888**, 313). Die Wärmemenge, welche 1 g Al (von 99.1 %) bei 580° nicht übersteigenden Tempp. abgibt, wenn man es von t^0 auf 0^0 abkühlt, wird ausgedrückt durch die Formel: $q_0^t = 0.393\ t - \frac{291.9t}{1518 + t}$. Oberhalb 580°, bis 628°, steigt der Wert für q_0 sehr erheblich an; bei 602° beträgt er 157, bei 628° (Schmp.) dagegen 235. Für das geschmolzene Metall beträgt er zwischen 630 und 800° 0.308 t — 46.9. Die wahre spez. Wärme beträgt bei 0°: 0.201, bei 550°: 0.2894, bei 360° beträgt sie 0.308, so daß sie durch die Schmelzung keine sprungweise Aenderung erfährt. PIONCHON (*Compt. rend.* **115**, 162; *J. B.* **1892**, 299). Nach LE VERRIER (*Compt. rend.* **114**, 907; *J. B.* **1892**, 300) erhält man beim Abkühlen durch eine Art Verzögerung andere Wärmekurven, als beim Erwärmen. Auch er bestätigte, daß die Gesamtwärme kurz vor dem Schmp. schnell steigt. Sie beträgt beim Schmp. 200 Kal., bei 600° nur 170 Kal. — Das Al erfordert wegen seiner hohen spezifischen Wärme und latenten Schmelzwärme viel Zeit und Hitze zum Schmelzen, muß daher, wenn überhitzt, lange stehen, bis es einen zum Gießen geeigneten Zustand angenommen hat. A.-G. FÜR ALUM.-INDUSTR. (*Bayr. Ind.-Gewerbebl.* **23**, 35; *C.-B.* **1891**, I, 383). — Latente Schmelzwärme 80 Kal.; totale Schmelzwärme $q_0^{625} = 239.4$ Kal. PIONCHON. Durch Einw. eines Druckes von 300 Atmosphären steigt die Temp. um 0.181°. BURTON u. MARSHALL (*Proc. Roy. Soc.* **50**, 130; *J. B.* **1891**, 101).

d) *Elektrisches Verhalten.* — Sehr schwach magnetisch. POGGENDORFF; RIESS; DEVILLE. Leitet die Elektrizität, THOMSON (*Phil. Mag. J.* **7**, (1835) 441), etwa acht mal besser als Eisen. DEVILLE. Wird die Leitfähigkeit des Cu = 100 gesetzt, so beträgt die des Al 51.3. POGGENDORFF (**97**, 643; *J. B.* **1856**, 232). Beträgt die Leitfähigkeit des Ag 100, so ist diejenige des Al bei 19.6°: 33.74. MATTHIESSEN (*Pogg.* **103**, 428; *J. B.* **1858**, 108). Die des unreinen, spröden Aluminiumdrahtes beträgt 210.9, die des reineren 199.6, bezogen auf Ag = 100. BUFF (*Ann.* **102**, 273; *J. B.* **1857**, 152). Ueber den Leitungswiderstand bei verschiedenen Tempp. vgl. auch ARNDTSEN (*Pogg.* **104**, 1; *J. B.* **1858**, 110). — Leitfähigkeit bei 0°: $22.46 \cdot 10^{-5}$; bei 100°: $17.31 \cdot 10^{-5}$. LORENZ. Elektrisches Leitvermögen bezogen auf Cu = 100 für Al verschiedener Reinheit:

für Al von:	98.5	99.0	99.5	99.75	100%
Leitvermögen:	55.0	59.0	61.0	63.0—64.0	66.0—67.0 (interpoliert).

Das Leitvermögen von ausgeglühtem Aluminiumdraht ist fast um 1% größer als das von nicht ausgeglühtem. Temp.-Koeffizient zwischen 0 und 27°: 0.00392. Aeltere abweichende Best. sind ohne genügende Berücksichtigung der Verunreinigungen ausgeführt worden. RICHARDS u. THOMSON (*J. Franklin Inst.* 1897, März; *Chem. N.* **75**, 217; *C.-B.* **1897**, I, 1226). Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit zwischen -90.57 und $+27.7^0$: 0.00388. CAILLETET u. BOUTY (*Compt. rend.* **100**, 1188; *J. B.* **1885**, 257). Ueber den elektrischen Widerstand bei sehr hohen und sehr tiefen Tempp.: NICCOLAI (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) I, 757). — Das elektrolytische Potential des Al konnte bisher noch nicht mit Sicherheit gemessen werden. BUFF sowie WHEATSTONE (*Phil. Mag.* [4] **10**, 143; *J. B.* **1855**, 222) fanden, daß das Al in HNO_3 sowie auch in anderen Säuren passiv wird, sogar in Berührung mit Pt. Untersuchungen über die elektromotorische Kraft vgl. WILSMORE (*Z. physik. Chem.* **35**, (1900) 318); BURGESS u. HAMBUECHEN (*Jahrb. f. Elektrochem.* **1903**, 332) (gegen Kalomelelektrode); ältere Arbeiten auch MALAVASI (*Wied. Ann. Beibl.* **4**, 64; *J. B.* **1880**, 151). Ueber ein VOLTA'sches Element aus Al in verd. NaOH oder HCl einerseits und Al in konz. HNO_3 andererseits: WÖHLER (*Nachr. Ges. Wiss.*

Göttingen **1880**, 441; *C.-B.* **1880**, 642). Elektromotorische Kraft eines Elementes Al/Br: 1.60 DANIELL, eines solchen Al/J: 0.77 DANIELL. EXNER (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) **84**, 511; *Wied. Ann.* **15**, 412; *J. B.* 1881, 89). Zeigt Phosphoreszenz, wenn es in W. oder A., nicht in Vaseline oder Petroleum, als Pol eines Induktoriums verwendet wird. TOMMASINA (*Compt. rend.* **129**, (1899) 957; *C.-B.* **1900**, I, 449).

F. Chemisches Verhalten. a) *Gegen Wasserstoff.* — Al schließt häufig sein gleiches Vol. H ein, welches im Vakuum bei Rotglut entweicht. DUMAS (*Compt. rend.* **90**, 1027; *J. B.* **1880**, 286). Absorbiert, wenn als negative Platte in Sekundärelementen angewandt, etwas H; eine solche Platte von 18.12 g Gewicht hatte 18.98 ccm H aufgenommen. NEUMANN u. STREINTZ (*Monatsh.* **12**, 642; *Wied. Ann.* **46**, 431; *J. B.* 1892, 522).

b) *Gegen Sauerstoff oder Luft.* — Al ist an trockener und feuchter Luft beständig, WÖHLER, DEVILLE; auch Blattaluminium, dünnes Blech und feiner Draht erhalten sich bei jahrelangem Liegen an der Luft oxydfrei. WERTHER (*J. prakt. Chem.* **81**, 320; *J. B.* **1860**, 129). v. BIRRA (*Ann.* **114**, (1860) 382) beobachtete, daß Blattaluminium sich bei mehrmonatlichem Liegen stellenweise mit Al_2O_3 bedeckte, doch war dieses Al jedenfalls unrein. BUFF (*Ann.* **110**, (1859) 257) erhielt durch Elektrolyse von $AlCl_3$ lockeres, pulveriges Al, welches sich beim Liegen an der Luft und in W. bald oxydierte. — Amalgamiertes Al ist auffallend leicht an der Luft oxydierbar; es verliert darin seinen Glanz, wobei Al_2O_3 entsteht, Vgl. Bd. V, 2, Quecksilber und Aluminium. Al, welches mit Hg oder einem Quecksilbersalz zusammengerieben oder mit der Lsg. eines solchen behandelt wurde, zeigt nach kurzem Liegen an der Luft lange, gallertartige Auswüchse von Aluminiumhydroxyd oder weißliche Wülste, in welchen Kügelchen von Hg eingebettet sind. Dieselben nehmen die Form sehr eigentümlicher Auswüchse an. Da ähnliche Erscheinungen beim Anpressen von Al an feuchtes Pt, Ag oder Sn auftreten, so führt HENZE (*Dingl.* **227**, 277; *J. B.* 1877; *J. B.* **1878**, 244), die erhöhte Oxydationsfähigkeit auf galvanische Ströme zurück. Vgl. auch JEHN u. HENZE (*Ber.* **7**, 1498; *J. B.* **1874**, 263); JEHN (*Ber.* **11**, 360; *Arch. Pharm.* [3] 12, 126; *J. B.* 1878, 245); MAACK (*Verhalten des Mg und Al zu Salzlsgg., Göttingen* **1862**); E. O. ERDMANN (*Wied. Ann.* **48**, 780; *J. B.* **1893**, 524); HUNT u. STELLE (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 849; *J. B.* **1896**, 549); ZUNINO (*Gazz. chim. ital.* **30**, I, 194; *C.-B.* **1900**, I, 845); LE BON (*Compt. rend.* **131**, 706; *C.-B.* **1900**, II, 1146); SPICA (*Boll. chim. Farm.* **40**, 341; *C.-B.* **1901**, II, 167); REICHARD (*Pharm. C.-H.* **48**, 103; *C.-B.* **1907**, I, 1017); JEHN (*Pharm. C.-H.* **48**, 142; *C.-B.* **1907**, I, 1242; vgl. auch Kap. Hg und Al, Bd. V, 2. — Pulverförmiges Al oxydiert sich bei achttägigem Erhitzen auf 100° noch nicht, bei achttägigem Erhitzen auf 175° in geringem Maße, beim Erhitzen auf 400° aber schnell. KOHN-ABREST (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, 232; *C.-B.* **1904**, I, 1106). Bei 10 Minuten langem Erhitzen an der Luft wird eine Oxydation des Aluminiumpulvers erst bei 400° deutlich erkennbar, welche dann bis 625° langsam und regelmäßig zunimmt. Zwischen 625 und 750° bleibt die Oxydation konstant, oberhalb 800° steigt sie abermals schnell und erreicht bei 1000° den Höhepunkt, welcher bis 1200° unverändert bleibt. Bei 100° beträgt die Aufnahme von O innerhalb einer Stunde 59%, was vielleicht der B. eines Suboxydes AlO (vgl. S. 590) entspricht. KOHN-ABREST (*Compt. rend.* **141**, 323; *C.-B.* **1905**, II, 743). Reines Al wird an der Luft leichter oxydiert als unreines. MALLET. — Dichtes Al oxydiert sich nicht beim Schmelzen an der Luft, DEVILLE; beim Erhitzen in O bis zum beginnenden Schmelzen oxydiert es sich nur oberflächlich. WÖHLER. Pulverförmiges Al verbrennt, wenn man es an der Luft bis zum Glühen erhitzt, unter lebhaftem Erglühen und B. von weißem, hartem Al_2O_3; beim Erhitzen in O verbrennt es mit starkem Glanze und so lebhafter Wärmeentwicklung, daß das entstehende Al_2O_3 teilweise schmilzt. WÖHLER. Aluminiumpulver kann durch Erhitzen mit einer starken Gasflamme zur Entzündung gebracht werden, die dann von

selbst weiter geht. Infolge der Schwerflüchtigkeit des Al_2O_3 erfolgt dieselbe ohne Flamme, nur unter starkem Erglühen; an der Luft bildet sich dabei stets auch Nitrid. Matignon (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1391). Blattaluminium verbrennt schon in der Lichtflamme, Degousse, auch beim Erhitzen in einem Strome von O; die Verbrennung erfolgt besonders sicher, wenn man einen Splitter Holzkohle mit dem Blattaluminium umwickelt und die Kohle in O bis zur Entzündung erhitzt. Wöhler (*Ann.* **116**, 127; *J. B.* **1860**, 129). Auch sehr feiner Draht läßt sich in O entzünden, brennt aber nicht weiter, da die nächsten Teile zu früh abschmelzen. Wöhler (*Ann.* **113**, 249; *J. B.* **1859**, 142). — Ueber die chemische Wirksamkeit des beim Verbrennen von Al entstehenden Lichtes vgl. Eder (*Ber. Wien. Akad.* **112**, IIa, 249; *C.-B.* **1903**, II, 177). — Ein Gemisch von vier At. Al und einem Mol. Al_2O_3 reagiert beim Entzünden an einer Stelle heftig unter B. von Al_2O. Duboin (*Compt. rend.* **132**, 826; *C.-B.* **1901**, I, 994). — Uebt auf die Vereinigung von Knallgas selbst bei 440° keine katalytische Wirkung aus. Berliner (*Wied. Ann.* **35**, 791; *J. B.* **1888**, 43).

c) *Gegen Wasser, Wasserstoffperoxyd und Alkohol.* — Dichtes Al wird von W. auch bei Dunkelrotglut nicht, bei Hellrotglut nur langsam angegriffen. Deville. Beim Liegen unter lufthaltigem W. bildet sich H_2O_2. Mylius u. Rose (*Z. f. Instrumentenkunde* **13**, 77; *C.-B.* **1893**, I, 873). Destilliertes W. greift zwar Al äußerst wenig an, auch nicht beim Erhitzen in einem Platingefäß; kocht man aber das Al mit W. in einem Glasgefäß, so bedingt das Alkali des Glases Entwicklung von Wasserstoff. Smith (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 475; *C.-B.* **1904**, II, 176). — Pulverförmiges Al entwickelt mit W. nahe bei 100° sehr langsam H, was dann nach dem Erkalten noch einige Zeit fortdauert. Wöhler; Bunsen (*Pogg.* **92**, 648; *J. B.* **1854**, 328). Auch Blattaluminium zersetzt W. langsam bei 100°. Dabei läuft das Metall anfangs schwach bronzefarben an, nach mehrstündigem Kochen sind die Blättchen in durchscheinendes Aluminiumhydroxyd verwandelt. Wöhler. In Wasserdampf brennt das Aluminiumpulver nur, wenn man es in schon brennendem Zustand einführt; dann aber verläuft die Verbrennung glänzender als selbst in Sauerstoff. Matignon. — Ein mit Mg bedecktes Gemisch von Al und W. gibt beim Anzünden eine große, helle Flamme. Duboin. — Ueberzieht man Al durch Eintauchen in angesäuertes $CuSO_4$ oder in H_2PtCl_6 mit Cu oder Pt, so entwickelt es bei 12° mit W. nur wenig H, bei 100° dagegen reichliche Mengen. Gladstone u. Tribe (*Instit.* **1875**, 415; *J. B.* **1875**, 201). Auch bei Ggw. von J, von $AlCl_3$, $AlBr_3$ oder AlJ_3 sowie von HJ, welche zunächst AlJ_3 bildet, ebenso bei Ggw. von $ZnCl_2$ zersetzt Al das W., entweder schon bei gewöhnlicher Temp. oder doch bei 100°, wobei sich H und Aluminiumhydroxyd bildet. Gladstone u. Tribe (*J. Chem. Soc.* [2] **13**, 822; *J. B.* **1875**, 202). Ein Zusatz weniger Tropfen $KMnO_4$ zu sd. W. begünstigt die Zers. desselben durch Al; ein Zusatz von Chlorat, Perchlorat oder Nitrat zeigt diese Wrkg. nicht. Schuyten (*Chem. Ztg.* **20**, 129; *Ber.* **29**, (1896) (Ref.) 543). — Ueber die Einw. anderer Salzlösungen siehe unten. — H_2O_2 verhält sich gegen Al wie gegen Fe (vgl. daselbst) und bildet Aluminiumhydroxyd. Weltzien. — Alkohol von 92 % greift schwerer an, als W., und zwar wird reines Al weniger angegriffen, als Handelsaluminium. Das Hydroxyd setzt sich in weißblauen, gelatinösen, durchscheinenden Flocken ab, während reines W. weiße, opake, körnige Effloreszenzen bildet. In Berührung mit anderen Metallen ist der Angriff beschleunigt, und zwar durch Cd kaum, durch Cr und Co etwas mehr, noch schneller durch Pt, Sn, Au, Ag, Messing, Hg, am schnellsten durch Cu, Pb, Bi, Fe, Zn und Ni, in deren Ggw. das Al bereits in einigen Tagen mit einer dicken Oxydschicht bedeckt ist. Hugounenq (*J. Pharm. Chim.* [6] **1**, 537; *J. B.* **1895**, 779); vgl. auch unter k).

d) *Gegen Stickstoffverbindungen.* — N_3H greift Al nur sehr träge an; es entsteht hierbei kein Azid, sondern nur $Al(OH)_3$. Curtius u. Rissom (*J. prakt. Chem.* [2] 58, (1898) 297). — Gasförmiges NH_3 gibt mit glühen-

dem Al nur wenig Nitrid; vgl. dieses. Durch wss. NH_3 wird Handelsaluminium oberflächlich gebräunt, da sich das Al auflöst und Fe und Si zurückbleiben. GÖTTIG (*Ber.* **29**, 1671; *D. R.-P.* 86610 (1894); *J. B.* **1896**, 550). — In N_2O, NO und NO_2 vermag Aluminiumpulver zu brennen, wobei außer Al_2O_3 auch Nitrid entsteht. MATIGNON. Aluminiumfeile wird von NO auch beim Erhitzen nicht angegriffen. SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* **114**, 1429; *J. B.* **1892**, 587). NO_2 ist selbst bei 500° noch ohne Einw. SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* **115**, 236; *J. B.* **1892**, 594). — Ueber die Einw. von HNO_3 vgl. g).

e) *Gegen Schwefel, Halogene und deren Verbindungen.* — Elementarer oder in CS_2 gelöster S ist in der Kälte fast ohne Einwirkung. ORLOWSKY (*J. russ. Phys. Ges.* **1881**, [1] 547; *Ber.* **14**, 2823; *J. B.* **1881**, 24). Unter einem Druck von 6500 Atmosphären vereinigt sich der S zwar mit Al, jedoch nur unvollkommen; es entsteht hierbei vielleicht ein Polysulfid. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **5**, 492; *Ber.* **16**, 999; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, 641; *Chem. N.* **48**, 66; *J. B.* **1883**, 29). Mischungen mit S oder Se können durch Entzünden mittels eines Magnesiumbandes zur Rk. gebracht werden, welche sehr heftig unter B. der betreffenden Verbb. verläuft. FONCÈZ-DIACON (*Compt. rend.* **130**, (1902) 1314); MATIGNON (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1391). — Beim Glühen in SO_2 scheint sich etwas Al_2S_3 zu bilden. UHL (*Ber.* **23**, (1890) 2151). Führt man brennendes Aluminiumpulver in SO_2 ein, so brennt es weiter unter B. von Al_2O_3 und Al_2S_3. MATIGNON. — Ueber Verhalten gegen CS_2 vgl. f), gegen wss. H_2SO_3 und H_2SO_4 vgl. g). — Brennendes Al brennt lebhaft weiter in Halogenen, gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren und Halogenverbindungen der Metalloide. MATIGNON. In flüssigem Cl entzündet sich Al beim Sdp. des Cl noch nicht; schmilzt man es aber mit Cl in eine Röhre ein und läßt die Temp. auf —20° steigen, so entzündet es sich und die Röhre wird zertrümmert. GAUTIER u. CHARPY (*Compt. rend.* **113**, 597; *J. B.* **1891**, 394). Al bildet einen guten Chlorüberträger. WILLGERODT (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, 391; *J. B.* **1887**, 618). — Ganz trockenes gasförmiges HCl greift nicht an. COHEN (*Chem. N.* **54**, 305; *J. B.* **1886**, 388). — NOCl greift bereits in der Kälte an. SUDBOROUGH (*J. Chem. Soc.* **59**, 655; *J. B.* **1891**, 428). — Mit flüssigem Br reagiert es, (im Gegensatze zum Mg (vgl. S. 373) äußerst heftig, erwärmt sich und verbrennt alsbald. GAUTIER u. CHARPY. Erhitzt man Br mit einem Ueberschuß von Al, so soll ein Subbromid entstehen. FRIEDEL u. ROUX (*Compt. rend.* **100**, 1191; *J. B.* **1885**, 474). In Berührung mit Br oder J und wasserfreiem Ae. entsteht unter heftiger Rk. $AlBr_3$ bzw. AlJ_3. NICKLÈS (*Compt. rend.* **52**, 869; *J. B.* **1861**, 199). Bei Ggw. von J, A. und Ae. entwickelt sich H und es entsteht Aluminiumäthylat oder Aluminiumjodäthylat. GLADSTONE u. TRIBE (*J. Chem. Soc.* [2] **14**, 158; **15**, 357; *J. B.* **1876**, 329, 333). — In Fl bedeckt sich Al mit einer dünnen Schicht von $AlFl_3$, welche weiteren Angriff verhindert; erhitzt man jedoch auf Rotglut, so erfolgt sehr energische Rk. unter Erglühen. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, 880; *J. B.* **1891**, 399). — Verhalten gegen wss. Halogensäuren vgl. g).

f) *Gegen Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Silicium bzw. deren Verbindungen.* — $POCl_3$ reagiert mit Al ähnlich wie mit Mg, vgl. S. 373. REINITZER u. GOLDSCHMIDT. PCl_5 reagiert nach: $2Al + 3PCl_5 = 2AlCl_3 + 3PCl_3$. H. GOLDSCHMIDT (*C.-B.* **1881**, 493; *J. B.* **1881**, 188). — B_2S_3 reagiert unterhalb Rotglut unter B. von Al_2S_3 und Aluminiumborid. MOISSAN (*Compt. rend.* **115**, 203; *J. B.* **1892**, 641). — Si vereinigt sich beim Erhitzen mit reinem Al nicht, häufig jedoch unter Mitwirkung eines dritten Metalls; hierbei entstehen gemischte Silicide. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **141**, (1905) 951; *C.-B.* **1906**, I, 321). SiO_2 wird bei 800° von Al zu Si reduziert. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **120**, 1161; *J. B.* **1895**, 679). $SiCl_4$ gibt bei Rotglut $AlCl_3$ und freies Si. FRIEDEL u. ROUX (*Compt. rend.* **100**, 1191; *J. B.* **1885**, 474; die B. von $AlCl_3$ findet langsam bereits bei 360 bis 370° statt. RAUTTER (*Ann.* **270**, 236; *J. B.* **1892**, 644). —

Ueber Verhalten gegen Kohlenstoff vgl. Al_4C_3. — CO wird beim Erhitzen mit Al zu amorphem C reduziert; trockenes CO_2 reagiert beim Erhitzen nach: $3CO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3C$. Franck (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, 439; *J. B.* **1894**, 600). Nach Guntz u. Masson (*Compt. rend.* **124**, 187; *J. B.* **1897**, 805) liefert CO sowie CO_2 beim Erhitzen Carbid: $6Al + 3CO = Al_4C_3 + Al_2O_3$. Bei gewöhnlicher Temp. ist reines, trocknes CO_2 gänzlich ohne Einfluß; auch feuchtes CO_2 wirkt ganz unbedeutend; bei Ggw. von 0.8 % krist. Na_2CO_3 und 0.1 % NaCl löste W., welches unter acht Atmosphären Druck mit CO_2 gesättigt war, innerhalb drei Tagen 0.14 % Al. Wender (*Pharm. Post* **25**, 201; *C.-B.* **1892**, I, 548). Auf festem CO_2 verbrennt Aluminiumpulver lebhaft unter B. von dichter, graphitartiger Kohle. Brunner (*Ber.* **38**, (1905) 1432). — Führt man in den Dampf von Ameisensäure brennendes Al ein, so erfolgt Rk. nach: $3HCO_2H + 2Al_2 = 2Al_2O_3 + 3H_2 + 3C$, doch wird auch etwas Carbid gebildet; Essigsäuredampf reagiert nicht. Matignon (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1392). Auch im Dampf von CS_2 verbrennt es unter Hinterlassung von C und B. von Al_2S_3, während Al_4C_3 nicht zu entstehen scheint. Matignon. Mit Aluminiumfeile und Zuckerkohle liefert dampfförmiges CS_2 bei hoher Temp. Al_2S_3, jedoch in schlechter Ausbeute. Cavazzi (*Memorie Accad. Bologna* [4] **7**; *Sez. sc. Nat.* **1887**, 27; *C.-B.* **1887**, 888).

g) *Gegen wässrige Säuren.* — Reines Al wird von Lösungsmitteln schwerer angegriffen als unreines. Mallet (*Chem. N.* **46**, 178; *J. B.* **1882**, 277). — HNO_3, auch sd. konz., greift Al nicht oder kaum an. Wöhler; Deville. Kalte konz. oder verd. HNO_3 ist praktisch ohne Einw., wenn auch nicht völlig unwirksam. Beim Erhitzen bis nahe zum Sdp. tritt lebhafte B. nitroser Dämpfe auf, die beim Abkühlen unter 50° wieder aufhört. Smith (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 475; *C.-B.* **1904**, II, 176). Ueber die Angreifbarkeit von technischem Al durch HNO_3 vgl. Woy (*Z. öffentl. Chem.* **9**, 158; *C.-B.* **1903**, II, 94). Ueber die Lösungsgeschwindigkeit des 99.5 %igen Al in H_2SO_4 und HNO_3 vgl. Le Roy (*Bull. soc. ind. Rouen* **19**, 232; *C.-B.* **1892**, I, 51). HNO_3, D. 1.15, greift Aluminiumdrehspäne leichter an als HNO_3, D. 1.45. Bei der Einw. von HNO_3, D. 1.35, scheidet sich $Al(NO_3)_3,9H_2O$ ab. Stillmann (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 711; *J. B.* **1897**, 806). Nach Deventer (*Chem. Weekblad* **4**, 69; *C.-B.* **1907**, I, 1017) greift HNO_3 von 20 bis 25 % bei 25 bis 30° das Al langsam an und zwar hauptsächlich nach: $Al + 4HNO_3 = Al(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$. Es bildet sich nur wenig N und NH_3, letzteres entsteht bei hohem Druck überhaupt nicht. Die Schnelligkeit der Einw. ist proportional der Oberfläche des Metalls. — Daß verd. H_2SO_4 und verd. HNO_3 Aluminium nicht angreifen, führt Ditte (*Compt. rend.* **110**, 573, 782; *Ann. Chim. Phys.* [6] **20**, 404, 415; *J. B.* **1890**, 546) darauf zurück, daß sich um das Al eine Gasschicht bildet, welche die weitere Einw. der Säuren verhindert. Die gleiche Erklärung gibt auch Weeren (*Ber.* **24**, (1891) 1798). In der Tat bewirkt alles, was dem Ansetzen einer Gasschicht entgegenwirkt, einen schnelleren Angriff des Al durch Säuren. So ist derselbe z. B. im Vakuum wesentlich beschleunigt, vermehrt sich auch mit der Zeit, was sich dadurch erklären läßt, daß das Gas von angeätztem Al reichlicher entweicht. Fügt man zu der Lsg. Metallchloride, die durch Al reduziert werden, und deren Metall sich auf dem Al festsetzt, darauf Erhöhungen bildet und hierdurch die Gasentwicklung beschleunigt (Chloride des Pt, Au, Cu, Hg), so erfolgt schnelle Auflösung des Al; fügt man aber Chloride hinzu, deren Metalle zwar auch reduziert werden, sich aber in der S. auflösen, (Fe, Zn), so erweisen sich dieselben als Kontaktmittel unwirksam. — In H_2SO_4 verläuft die Lsg. des Al bei Ggw. von Kontaktmitteln in zwei Phasen: zuerst tritt heftige Gasentwicklung ein, während welcher sich normales Sulfat bildet; alsdann wird die Gasentwicklung viel langsamer, während das normale Sulfat in wl., basisches Salz übergeht. Das Al reagiert also auch mit der Lsg. seines eigenen Sulfates, und wird hierdurch

die Rk. mit anderen Metallsulfaten, wie $CuSO_4$, verständlicher. — Die Rk. mit HNO_3 ist sehr ähnlich, nur entwickelt sich bei langsamer Rk. kein H, sondern N und NO, während gleichzeitig NH_3 entsteht. Bei Ggw. von $PtCl_4$ löst sich das Al in 3%iger HNO_3 fast ohne Gasentwicklung, wobei starke B. von NH_3 zu beobachten ist. Die spätere B. basischer Salze erfolgt wie bei der Einw. der H_2SO_4. DITTE. — Zur Theorie der Passivität des Al gegen Säuren: RAMANN (*Ber.* **14**, 1430; *J. B.* **1881**, 246); vgl. auch bei Kap. „Eisen". — Läßt man gleichzeitig HNO_3 und HCl auf Al einwirken, so entsteht Hydroxylamin, jedoch erst nach Verlauf einiger Zeit; die B. desselben ist von der Ggw. von $AlCl_3$ in der Lsg. unabhängig. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **47**, 623; *J. B.* **1885**, 416). — Verd. H_2SO_4 greift sehr wenig an. DEVILLE. Kalte, konz. H_2SO_4 greift nicht an, h. löst schnell unter Entwicklung von SO_2. WÖHLER. Hierbei scheidet sich auch S ab, DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, 68; *J. B.* **1891**, 262); WINTELER (*Die Aluminiumindustrie* **1903**); SMITH bestreitet dies. — Wss. SO_2 gibt mit Al Sulfit, Sulfat, Trithionat und Thiosulfat. SCHWEITZER (*Am. Chemist* [2] **1**, 296; *J. B.* **1871**, 215). — Konz., sowie verd. H_3PO_4 greift unter Entwicklung von H heftig an; Abscheidung von P, welche WINTELER bemerkt haben wollte, findet nach SMITH nicht statt. — Wss. HCl löst sehr schnell. WÖHLER; DEVILLE. Durch eine Lsg. von HCl in wasserfreiem HCN wird Al nicht angegriffen. KAHLENBERG u. SCHLUNDT (*J. Phys. Chem.* **6**, 447; *C.-B.* **1903**, I, 2). — Mit wss. HOCl entsteht primär langsam H und $Al(OCl)_3$, welches letztere unter B. von Aluminiumhydroxyd, Cl und O zerfällt. WHITE (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, 132; *C.-B.* **1903**, I, 688). — Löst man Al in $HClO_3$, so wird diese S. teils reduziert, teils wird Chlorat gebildet, und zwar verhält sich die Menge des Al, welches in Chlorat übergeht, zu demjenigen, welches reduzierend wirkt bei n.-$HClO_3$ gleich 1 : 7, bei 2-n.$HClO_3$ gleich 1 : 5. HENDRIXSON (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 747; *C.-B.* **1904**, II, 814). — Taucht man einen Aluminium- und einen Platinstreifen in eine farblose Lsg. von HJO_3 zwecks Herstellung einer galvanischen Kette, so wird das Al stark angegriffen, zeigt aber, infolge einer eigentümlichen Jodabsorption keine Gewichtsabnahme, sondern eine Zunahme. GORE (*Chem. N.* **49**, 1; *J. B.* **1884**, 391). — Essigsäure löst schon in der Kälte, schneller noch in der Hitze unter Entwicklung von Wasserstoff. HEEREN (*Mitt. Hannover. Gewerbever.* **1855**, 340); Essigsäure wirkt nur schwach lösend; erst nach Zusatz von NaCl wirkt sie kräftig. SMITH. Wss. Oxalsäure greift Al bei 200° an. MATHIEU-PLESSY (*Compt. rend.* **97**, (1883) 1033). Essig-, Wein-, Citronen- und Oxalsäure wirken auf Al nur im ersten Moment unter Entwicklung von H ein, da sich das Metall später mit einer Hydroxydschicht bedeckt. Fügt man jedoch der Lsg. etwas Alkali- oder Erdalkalihalogenid hinzu, so tritt allmähliche Auflösung ein. Ebenso wirken die Lsgg. der Halogenide erst auf Zusatz von etwas Essigsäure auf Al ein. DITTE (*Compt. rend.* **127**, (1898) 919; *C.-B.* **1899**, I, 166); ähnliche Resultate erhielt auch DEGENER (*Hygien. Rdsch.* **9**, 116; *C.-B.* **1899**, I, 661).

h) *Gegen Alkalien.* — Schmelzendes KOH wird durch Al nicht zersetzt. DEVILLE (*Compt. rend.* **44**, 19; *J. B.* **1857**, 152). Bei hoher Temp. wird es unter Verflüchtigung von K zersetzt. BEKETOFF (*Z. Chem.* **1865**, 376; *Phil. Mag.* [4] **31**, 306; *J. B.* **1865**, 161). Völlig entwässertes und bei Rotglut geschmolzenes KOH oder NaOH ist ohne Einw.; das Al behält in der geschmolzenen M. vollkommen seinen Metallglanz. Beim Ueberleiten von Luft bei Ggw. von KOH oder NH_3 reagiert es in gleicher Weise wie Mg, (vgl. S. 374), jedoch energischer. KAPPEL. Konz., sowie sehr verd. wss. KOH löst sehr leicht unter Entw. von H, wss. NH_3 greift das Metall langsam an und löst nur einen Teil des entstehenden Aluminiumhydroxyds. WÖHLER. Die Lösungsgeschwindigkeit in Alkalien verändert sich nicht proportional der Konzentration des Alkali. BOGUSSKY u. ZALJESKY (*Chem. Ztg.* **14**, 146; *C.-B.* **1890**, I, 576). — Eine sd. Lsg. von Kalium- oder Natriumalkoholat greift das Al nur in dem Maße an, als sich bei der Oxydation des Alkohols W. bildet. — Wss. $Ba(OH)_2$ löst schnell soviel Al, daß

die Lsg. auf ein Mol. BaO ein Mol. Al_2O_3 enthält; alsdann löst sich das Al viel langsamer, während sich gleichzeitig fast baryumfreies Aluminiumhydroxyd abscheidet. In der Hitze entsteht anfangs gleichfalls eine Lsg. von BaO,Al_2O_3, doch erfolgt bei länger dauernder Einw. Fällung eines Baryumaluminates. BECKMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **26**, (1882) 392).

i) *Gegen Metallverbindungen bei Abwesenheit von Wasser.* — Schmelzendes KNO_3 wirkt auf Al erst bei seiner Zersetzungstemperatur und oxydiert das Metall dann sehr heftig. Benutzt man hierbei einen Thontiegel, so wird Alkalisilikat, darauf Aluminiumsilicid gebildet, welches bei Luftzutritt lebhaft zu Aluminiumsilikat verbrennt. DEVILLE (*Compt. rend.* **44**, 19; *J. B.* **1857**, 152). K_2SO_4 und Na_2SO_4 bewirken beim Schmelzen eine Detonation, K_2CO_3 wirkt weniger heftig und oxydiert unter Abscheidung von Kohle. CH. u. A. TISSIER (*Compt. rend.* **43**, 1187; *J. B.* **1856**, 343). Erhitzt man Al mit trockenem Na_2CO_3 in einem Kohle- oder Kalktiegel, welcher mit einer Zwischenlage von Ruß in einen Graphittiegel eingesetzt ist, zu starkem Weißglühen, so wird das Na vollständig reduziert und verflüchtigt sich hierbei; es hinterbleibt ein Regulus von Al mit Kristallen von Al_2O_3, amorphem und kristallinischem Aluminiumnitrid und Kohle, welche in drei verschiedenen Formen beigemengt ist. MALLET (*Ann.* **186**, 155; *J. B.* **1876**, 238). — KFl reagiert bei starkem Erhitzen nach: $6KFl + Al = 3K + K_3AlFl_6$. CHEM. FABR. GRIESHEIM-ELEKTRON. (*D. R.-P.* 140737 (1902); *C.-B.* **1903**, I, 942). — Beim Glühen mit $Na_2S_2O_8$ entsteht hellgelbes Al_2S_3. FAKTOR (*Pharm. Post* **38**, 527; *C.-B.* **1905**, II, 1219). — Ein Gemisch von 72 T. NH_4NO_3, 25 T. Al und 3 T. Kohle bildet den Sprengstoff *Ammonal*. BICHEL (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1889; *C.-B.* **1906**, I, 201); PULVERWERK FELIXDORF (*Z. f. d. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen* **1**, 26; *C.-B.* **1906**, I, 1196). Auch ohne Beigabe von C vermag ein Gemisch von Al und NH_4NO_3 als Sprengstoff zu wirken; die Zers. erfolgt nach: $3NH_4NO_3 + 2Al = 3N_2 + 6H_2O + Al_2O_3$, bzw. nach: $4NH_4NO_3 + 2Al + C = 4N_2 + 8H_2O + Al_2O_3 + CO$. ROTH (*D. R.-P.* 172327 (1900); *C.-B.* **1906**, II, 840). — Beim Weißglühen von Al mit CaO, SrO oder BaO verflüchtigen sich mehrere Proz. Ca, Sr oder Ba. MALLET (*J. Chem. Soc.* [2] **30**, 354; *J. B.* **1876**, 239). Beim Weißglühen von MgO mit Al findet in geringen Mengen B. von Mg statt. AUMANN (*Chem. N.* **38**, 108; *J. B.* **1878**, 240). — Na_2O_2 zieht beim Liegen an der Luft im Gemisch mit Aluminiumpulver schnell W. an, worauf unter Entw. sehr hoher Temp. Entzündung erfolgt. Dieselbe wird durch Befeuchten des Gemisches mit einem Tropfen W. sofort hervorgerufen. Die gefährliche Mischung ist mit großer Vorsicht zu behandeln. ROSSEL u. FRANCK (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, 200; *J. B.* **1894**, 450; *Ber.* **27**, (1894) 55). — Die reduzierende Wrkg. auf Schwermetalloxyde wurde zuerst von CH. u. A. TISSIER beobachtet. Die Oxyde der meisten Metalle werden durch Zusammenerhitzen mit Al reduziert und zwar verläuft die Rk. von selbst zu Ende, wenn sie an einer Stelle durch eine Zündmasse, bestehend aus Al und einer sauerstoffreichen Verb., eingeleitet wird. TH. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.* 96317 (1895); *C.-B.* **1898**, I, 1183). Läßt man die Rk. im inneren einer die Wärmeabgabe verhütenden Hülle, z. B. in Sand, vor sich gehen, so werden Tempp. bis zu 3000° erzeugt, bei welchen auch die schwerstschmelzbaren Metalle, welche man bei der Rk. aus ihren Oxyden gewinnen kann, regulinisch zusammenschmelzen. Auf diese Weise kann man Cr, Mn, Fe, Ti, B, W, Mo, Ni, Co, V, Sn, Pb, die Metalle der seltenen Erden und die Erdmetalle in mehr oder weniger reinem Zustande sowie in Form ihrer Legierungen erhalten. GOLDSCHMIDT (*Z. Elektrochem.* **4**, (1898) 494; *Ann.* **301**, 19); GOLDSCHMIDT u. VAUTIN (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, 543); GOLDSCHMIDT (*Z. angew. Chem.* **1898**, 821; *C.-B.* **1898**, II, 85;

Z. Elektrochem. **6**, 53; *C.-B.* **1899**, II, 459). Ueber das Verhalten zu zahlreichen Metallverbindungen vgl. Formenti u. Levy (*Boll. Chim. Farm.* **40**, 689; *C.-B.* **1901**, II, 1298); Stütz (*J. Franklin Inst.* **160**, (1905) 435; *C.-B.* **1906**, I, 408). Außer den Oxyden können durch das Goldschmidt'sche Verfahren auch andere Metallverbindungen reduziert werden. Silikate sind zu vermeiden, da sich mit diesen nicht Aluminiumsilikat bilden würde, sondern sie unter B. von Si reduziert werden würden. Sulfide sind weniger leicht reduzierbar als Oxyde, da die Bildungswärme des Al_2S_3 eine erheblich geringere ist als diejenige des Al_2O_3 (vgl. die Tabelle unten). Der Grad der Reduzierbarkeit verschiedener Metalloxyde und -sulfide durch Al geht aus folgender Tabelle hervor, in welcher die Verbindungswärme von einem Atom O und einem Atom S mit der äquivalenten Menge des betr. Elementes in Kal. angegeben ist:

	O	S		O	S		O	S
Mg	145.5	79.4	Mn	90.0	45.6	H	58.1	—
Li	145	—	Zn	84.8	43.0	Sb	55.6	11.5
Ca	145	104.3	P	73.1	—	As	52.1	—
Sr	131.2	99.3	Sn	70.6	—	Pb	50.8	20.3
Al	**131.2**	**42.0**	C	68.2	—	Bi	46.4	—
Na	100.9	89.3	Cd	66.3	34.4	Cu	43.8	21.7
K	98.2	103.5	Fe	65.9	24.0	Th	42.8	20.3
Rb	95.5	—	W	65.7	—	S	34.6	—
Si	90.9	5.2	Co	64.5	21.9	Hg	21.5	10.6
B	90.9	12.6	Ni	61.5	19.5	Ag	7.0	3.0

Sulfate reagieren viel lebhafter, als Sulfide, häufig jedoch allzu heftig, so daß Explosionen entstehen. Sie sind sogar gefährlicher als die Nitrate. Die Chloride eignen sich wegen ihrer Flüchtigkeit nicht. Auch bei der Reduktion leicht verdampfbarer Metalle, wie Pb, können sich Explosionen ereignen. Matignon (*Monit. scient.* [4] **14**, I, 353). Zahlreiche Phosphate, wie $(NH_4)NaHPO_4$, $NaPO_3$, Knochenmehl, Phosphoritpulver, $Ca(PO_3)_2$, $Mg_2P_2O_7$ usw. werden beim Erhitzen mit Al leicht reduziert unter B. eines Aluminiumphosphides, welches gemengt mit Al_2O_3 und Aluminat im Glührückstand bleibt, während sich P verflüchtigt. Bei gleichzeitigem Zusatz von SiO_2 wird sämtlicher P in Freiheit gesetzt, z. B. nach: $6NaPO_3 + 10Al + 3SiO_2 = 3Na_2SiO_3 + 5Al_2O_3 + 3P_2$. Rossel u. Frank (*Ber.* **27**, (1894) 52). Ein Gemenge von 1 Mol. $Ca_3(PO_4)_2$ mit $^8/_3$ At. Al verbrennt in einer Atmosphäre von H ebenso wie an der Luft mit glänzender Flamme; das Reaktionsprodukt entwickelt mit Wasser PH_3. Duboin (*Compt. rend.* **132**, 826; *C.-B.* **1901**, I, 994). — $BaSO_4$ oder $CaSO_4$ werden beim Erhitzen mit Aluminiumpulver plötzlich reduziert, wobei kräftige Explosion stattfinden kann. Es bildet sich hierbei S. Chloride, sogar NaCl, werden bei hoher Temp. durch Al zersetzt; bei einigen, wie bei $CrCl_3$ entsteht hierbei Chlor. Rossel u. Frank (*Ber.* **27**, (1894) 54). Vgl. daselbst auch über die Reduktion der Karbonate. — Geschmolzenes Al schwärzt Glas. Smith (*Z. anorg. Chem.* **56**, 109; *C.-B.* **1907**, II, 2029). Al zersetzt beim Schmelzen Silikate (vgl. oben), Glas und Borate unter Abscheidung von Si und Bor. Tissier; Deville; Wöhler. In einer Borax- oder Phosphorsalzperle schmilzt ein Stück Aluminiumblech vor dem Lötrohr zu einer Kugel, die sich oxydiert und bei längerem Blasen verschwindet. Wöhler. — Ein Gemenge von einem Mol. $K_2Cr_2O_7$ und $^{14}/_3$ At. Al verbrennt beim Anzünden. Duboin. — Al kann in Thon- oder Eisentiegeln geschmolzen werden, ohne wesentlich verunreinigt zu werden, doch benutzt man am besten Tiegel, die mit Theer und einem indifferenten Oxyde ausgefüttert sind. Aluminiumindustrie Akt.-Ges. (*Bayr. Ind.-Gewerbebl.*; *C.-B.* **1891**, I, 383).

k) *Gegen Metallverbindungen in wässriger Lösung.* — Al ist gegen Lsgg. von NH_4NO_3 indifferent, HODGKINSON u. COOTE (*Chem. N.* **90**, 142; *C.-B.* **1904**, II, 1099). Lsgg. von Ammoniumphosphat greifen Al an; es entsteht H, $Al(OH)_3$, und aus diesem $AlPO_4$. SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 475; *C.-B.* **1904**, II, 176). Handelsaluminium wird durch Behandeln mit Ammoniumsalzen oberflächlich gebräunt, da das Al sich auflöst, das Fe und Si aber zurückbleibt. GÖTTIG (*Ber.* 29, 1671; *D. R.-P.* 86610 (1894); *J. B.* **1896**, 550). — Lsgg. von KNO_3 und $NaNO_3$ greifen beim Kochen im Platingefäß schwach, im Glasgefäß aber lebhaft an unter Entw. von NH_3. Beim Kochen mit einer Lsg. von Na_2CO_3 reagiert das Al, besonders in Pulverform, nach: $Al_2 + Na_2CO_3 + 2H_2O + O = 2NaAlO_2 + 2H_2 + CO_2$. SMITH. Lsgg. von NaCl wirken in der Weise, daß sie das beim Kochen mit W. entstehende $Al(OH)_3$ in basisches Aluminiumchlorid überführen, wobei etwas freies NaOH entsteht; hierbei überzieht sich das Al mit einer schützenden Schicht, die jedoch gegen den Angriff frischer oder konz. Lsgg. nicht sichert. SMITH. Wss. NaCl und Alaunlösung wirken jede für sich nicht auf Al, eine Mischung beider löst jedoch unter Entw. von Wasserstoff. CH. TISSIER (*Compt. rend.* **41**, 362; *J. B.* **1855**, 272). — Mit den Lsgg. verschiedener Sulfate entstehen Alaune. Mit der Lsg. von $AlCl_3$ bildet sich ein Subchloridhydrat. FORMENTI u. LEVY (*Boll. Chim. Farm.* **40**, 689; *C.-B.* **1901**, II, 1298; *Gazz. chim. ital.* **32**, I, (1902) 34). — Mit einer Lsg. von Chlorkalk entwickelt Al fast reinen Wasserstoff. WHITE (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, 132; *C.-B.* **1903**, I, 688). Durch wss. $KMnO_4$ wird Al erst bei Siedehitze langsam oxydiert. CROOKES (*Chem. N.* **15**, 204; *J. B.* **1867**, 250). $K_3Fe(CN)_6$ wird nicht reduziert. BÖTTGER (*Dingl.* **206**, (1872) 155). — Wss. Zuckerlösung greift nicht an. KLEIN u. BERG (*Compt. rend.* **102**, 1170; *Bull. soc. chim.* [2] **45**, 864; *J. B.* **1886**, 2149). — Vgl. auch unter l).

Aus den Lsgg. vieler Schwermetallverbindungen fällt Al, indem es sich auflöst, die Metalle als solche aus. Im allgemeinen erfolgt die Reduktion am leichtesten in alkal. oder ammoniakalischer Lsg., weniger leicht in saurer, am schwierigsten in neutraler Lsg. Nitrate werden am schwierigsten, Chloride am leichtesten zersetzt; durch Zusatz von Alkalichloriden wird die Reduktion der Nitrate befördert. Häufig ist die Reduktion von einer Entw. von H begleitet. — Unter Abscheidung von Metall werden in wss. Lsg. durch Al zersetzt: H_2SeO_3 und H_2TeO_3 unter Abscheidung von Se und Te; $MnCl_2$ wird sofort zersetzt, $MnSO_4$ und $Mn(NO_3)_2$ nur spurenweise oder überhaupt nicht. Sb_2O_3 wird in alkal. Lsg. sogleich, bei Ggw. von HCl unter gleichzeitiger B. von SbH_3 zersetzt, wss. Lsg. von Brechweinstein wird nicht zersetzt; wss. As_2O_3 wird nicht verändert, nach Zusatz von Säuren wird As durch Al abgeschieden und AsH_3 entwickelt; bei Ggw. von Alkali oder NH_3 wird As_2O_3 zu As reduziert; MAACK (*Verhalten des Mg und Al zu Salzlsgg., Göttingen* **1862**). Eine Lsg. von NH_4AsO_3 entwickelt H und AsH_3. SMITH. *Wismutverbindungen* werden meist nur sehr unvollkommen reduziert, *Wolframate* und *Molybdate* geben mit Al infolge Reduktion blaue Lsgg., UO_2SO_4 wird gleichfalls reduziert. MAACK. $ZnCl_2$, $ZnSO_4$ und $Zn(NO_3)_2$ werden kaum verändert, aus alkal. Zinklösung fällt Al unter Entw. von H sogleich metallisches Zn. MAACK; COSSA (*Ber.* **3**, 203; *J. B.* **1870**, 317). $Cd(NO_3)_2$ wird nicht, $CdSO_4$ kaum, eine ammoniakalische Lsg. von Cadmiumverbindungen schwach und langsam, $CdCl_2$ vollständiger reduziert. MAACK. Aus einer Lsg. von K_2SnO_2 reduziert Al glänzende Nadeln von Sn, WÖHLER; auch Na_2SnO_3 wird langsam, $SnCl_2$ und $SnCl_4$ etwas schneller reduziert. MAACK. *Thalliumverbindungen* werden reduziert. COSSA. Aus neutralem oder angesäuertem $Pb(NO_3)_2$ reduziert Al kein Pb, in mit KOH versetzter Lsg. gibt es dagegen einen Bleibaum. WÖHLER. Es reduziert unter Gasentwickelung Pb aus den alkal. Lsgg. zahlreicher Verbb. des Pb, es reduziert langsam $PbSO_4$, welches in basischem Ammoniumtartrat gelöst ist; $Pb(NO_3)_2$ wird erst nach Wochen und nur spurenweise reduziert, wss. Bleizucker bleibt auch beim Erwärmen unverändert. $PbSO_4$ in Berührung mit H_2SO_4 und Al wird nach einiger Zeit reduziert. Aus $FeCl_3$ fällt Al unter Entw. von H langsam metallisches Fe, ebenso aus $Fe_2(SO_4)_3$; aus $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$ scheidet es blaue Ndd. aus. Es reduziert $NiCl_2$ und $CoCl_2$, andere Verbb. dieser Metalle werden nur langsam verändert. MAACK. — Verhalten des Al gegen *Kupferlösungen* vgl. Bd. V, 1, S. 757 f. Nach MAACK wird $Cu(NO_3)_2$ weder in der Kälte, noch in der Wärme reduziert, außer bei Ggw. freier S. oder nach Zusatz von KOH. Verd. wss. Lsg. von $CuSO_4$ wird in der Kälte langsam

reduziert, Zusatz von H_2SO_4, NH_4Cl, NaCl oder Zucker beschleunigt die Abscheidung von Cu, nach Zusatz einiger Tropfen wss. KOH bedeckt sich das Al schnell mit dunkelrotem Cu. Ammoniakalisches $CuSO_4$ wirkt nicht, Kupferacetat wirkt erst nach einigen Stunden auf Al ein. MAACK. *Mercuriverbindungen* werden unter B. von Aluminiumamalgam reduziert, so namentlich $HgCl_2$ (dieses besonders in alkoholischer Lsg., COSSA), $HgSO_4$, HgS in wss. K_2S, $Hg(NO_3)_2$ bei 50 bis 60°, MAACK, K_2HgJ_2, COSSA. $Hg(CN)_2$ wird in wss. Lsg. durch Al vollständig zersetzt unter Entwicklung von HCN und B. von Aluminiumhydroxyd; das anfänglich entstehende Amalgam zerfällt unter Entw. von H; in wasserfreiem, alkoholischem NH_3 bildet sich jedoch eine Doppelverbindung des Al und Quecksilbers. VARET (*Compt. rend.* **114**, 224; *Bull. soc. chim.* [2] **7**, 172; *J. B.* **1892**, 212). *Ag_2SO_4*, MAACK, ammoniakalisches Silberoxyd, WÖHLER, MAACK, AgCl, COSSA, werden durch Al sogleich reduziert; die Reduktion des $AgNO_3$ erfolgt langsamer und besonders erst beim Erwärmen. MAACK; HIRZEL (*Programm der Handelslehranstalt zu Leipzig* **1858**; *J. B.* **1858**, 137); vgl. auch Bd. V, 2, S. 66, 182. Die Ausscheidung des Ag aus wss. $AgNO_3$ erfolgt unter gleichzeitiger B. von Aluminiumhydroxyd und von Untersalpetersäure. SENDERENS (*Compt. rend.* **104**, 504; *J. B.* **1887**, 377). Berührt man Al, welches in der wss. Lsg. von Verbb. des Pb oder Ag liegt, mit Zn, so erfolgt Reduktion dieser Metalle, so lange die Berührung andauert. WÖHLER. *Goldverbindungen* werden schnell zu Au reduziert. $KAu(CN)_2$ reagiert in wss. Lsg. nach: $6KAu(CN)_2 + 6KOH + 2Al = 6Au + 12KCN + Al_2O_3 + 3H_2O$. MOLDENHAUER (*D. R.-P.* 74532 (1893); *Ber.* **27**, (1894) (Ref.) 678). Auch *Platinlösungen* werden schnell unter Abscheidung von Pt reduziert. Vgl. über diese Fällungen ferner TISSIER (*Compt. rend.* **44**, (1857) 350); MASSON (*Compt. rend.* **44**, (1857) 1217). — Ueber die Anwendung des Reduktionsvermögens des Al zur quantitativen Best. von Ag und Cu vgl. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **33**, II, (1903) 223; *C.-B.* **1904**, I, 216).

l) *Verhalten des Aluminiums als Gebrauchsgegenstand.* — Ueber das Verhalten gegen Luft, Wasser, Wein, Bier, Kaffee, Milch, Oel, Fett, Harn, Speichel u. a. m. vgl. z. B. LÜBBERT u. ROSCHER (*Pharm. C.-H.* **32**, 542; *C.-B.* **1891**, II, 780). BALLAND (*Compt. rend.* **114**, 1536; *J. B.* **1892**, 704); ARCHE (*Dingl.* **284**, 255; *J. B.* **1892**, 2653); OHLMÜLLER u. HEISE (*Arbb. Kais. Ges. Amt* **8**, 377; *C.-B.* **1892**, II, 599); AUBRY (*Chem. Ztg.* **16**, *Rep.* 15, 173; *C.-B.* **1892**, II, 233); KOBERT (*Chem. Ztg.* **1892**, 821; *C.-B.* **1892**, II, 233); AUBRY (*Chem. Ztg.* **1892**, 1078; *J. B.* **1892**, 2655); WINKLER (*Z. angew. Chem.* **1892**, 69; *J. B.* **1892**, 2655); WENDER (*Pharm. C.-H.* **33**, 298; *C.-B.* **1892**, II, 924); LUNGE u. SCHMID (*Chem. N.* **65**, 110; *Z. angew. Chem.* **1892**, 7; *J. B.* **1892**, 2656); PLAGGE (*Chem. Ztg.* **1892**, 1198; *J. B.* **1892**, 2656); BALLAND (*Z. Nahrungsm. u. Hygiene* **1892**, 342; *J. B.* **1892**, 2657); RUPP (*Dingl.* **283**, 19; *C.-B.* **1892**, I, 419); HUNT (*Monit. scient.* [4] **7**, 53; *J. B.* **1893**, 523); GÖPEL (*Z. f. Instrumentenkunde* **12**, 419; *C.-B.* **1893**, I, 251; *J. B.* **1893**, 523); KÖHLER (*Schulprogr. des Realgymnas. Altenburg*, *C.-B.* **1893**, I, 873); SCHMITZ (*Hyg. Rundschau* **4**, 33; *J. B.* **1894**, 595); BALLAND (*Compt. rend.* **121**, 381; *J. B.* **1895**, 778); VAN GELDER (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **7**, 117; *C.-B.* **1895**, I, 1126); DONATH (*Dingl.* **295**, 18; *Z. angew. Chem.* **1895**, 141; *J. B.* **1895**, 778); ZMERZLIKAR (*Z. angew. Chem.* **1895**, 468; *J. B.* **1895**, 779); LIVERSIDGE (*Chem. N.* **71**, 134; *J. B.* **1895**, 779); RICHARDS (*J. Franklin Inst.* **139**, 69; *J. B.* **1895**, 782); HOUGH (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 302; *C.-B.* **1898**, I, 1063); BALLAND (*Ann. Chim. anal. appl.* **3**, 109; *C.-B.* **1898**, I, 1065); LIVERSIDGE (*Chem. N.* **77**, 207; *C.-B.* **1898**,II, 85); DITTE (*Compt. rend.* **128**, 195, 793, 971; *C.-B.* **1899**, I, 517, 963, 1100); DEGENER (*Hygien. Rundsch.* **9**, 116; *C.-B.* **1899**, I, 661); SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 475; *C.-B.* **1904**, II, 176); SCHÖNFELD (*Wochenschr. f. Brauerei* **22**, 79; *C.-B.* **1905**, I, 1118); MOISSAN (*Compt. rend.* **128**, 895; *C.-B.* **1899**, I, 1062); NATHAN u. SCHMID (*C.-B. Bakteriol.* **14**, 289; *C.-B.* **1905**, I, 1749); KOHN-ABREST (*Bull. Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* **24**, 1395; *C.-B.* **1907**, II, 553).

G. Atomgewicht. — Wert der Internat. At.-Gew.-Kommission, 1908: 27.1. — Die folgenden Atomgewichte sind berechnet unter der Annahme, daß das Al ein dreiwertiges Metall ist. Diese Annahme ist begründet auf die Stellung des Al im periodischen System, auf seine Atomwärme, auf den Isomorphismus seiner Verbb. und besonders auf deren DD., welche wenigstens bei höheren Tempp. für das Vorhandensein dreiwertiger Al-Atome spricht. Vgl. z. B. bei $AlCl_3$. Besonders leicht läßt sich die DD. gewisser organischer Al-Verbb. bestimmen. So hatten bereits ODLING u. BUCKTON (*Proc. Roy. Soc.* **14**, 19; *Phil. Mag.* [4] **39**, 316; *Ann. Suppl.* **4**, 109; *Ann. Chim. Phys.* [4] **4**, 492; *J. B.* **1865**, 467) die DD. des Aluminiummethyls und Aluminiumäthyls entsprechend den Formeln $Al(CH_3)_3$ bzw. $Al(C_2H_5)_3$ gefunden. ROUX u. LOUISE (*Compt. rend.* **106**, 73, 602; *Bull. soc. chim.* [2] **50**, 497; *J. B.* **1888**, 146 f.) glaubten diese Angaben bestreiten zu müssen; nach ihnen ist die DD. dieser Verbb. kurz oberhalb ihres Sdp.

die doppelte, verringert sich allerdings bei höherer Temp. sehr bedeutend, doch tritt gleichzeitig Zers. unter Abscheidung von Al ein. QUINCKE (*Ber.* 22, (1889) 551; *Z. physik. Chem.* 3, (1889) 164) zeigte jedoch, daß die Untersuchungen von ROUX u. LOUISE fehlerhaft sind: die *DD.* der Methylverbindung beträgt im Xyloldampf sowie 10° oberhalb ihres Sdp. 3.924, also um 20% weniger, als der Formel $Al_2(CH_3)_6$ entsprechen würde. Auch die DD. des Aluminiumacetylacetonats entspricht der Formel $Al(C_5H_7O_2)_3$. COMBES (*Compt. rend.* 108, 405; *Bull. soc. chim.* [3] 1, 343; *J. B.* 1889, 23). — Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode in CS_2 ergaben Werte, welche beim Aluminiumacetylacetonat und beim Aluminiumacetessigester für die einfache Form des Mol. sprechen. Dagegen zeigte Aluminiumbromid und -jodid die Formel Al_2Br_6 bzw. Al_2J_6. KOHLER (*Am. Chem. J.* 24, 385; *C.-B.* 1900, II, 1261). — Die *Best. des At.-Gew.* führte zu folgenden Zahlen: Nach BERZELIUS (*Lehrb.* 3. Aufl. 5, 127) hinterlassen 100 T. $Al_2(SO_4)_3$ bei heftigem Glühen 29.934 T. Al_2O_3, woraus sich, wenn das At.-Gew. des S zu 32.074 angenommen wird, dasjenige des Al zu 27.31 berechnet. — TISSIER (*Compt. rend.* 46, 1105; *J. B.* 1858, 137) erhielt durch Oxydation von 100 T. Al 188.37 T. Al_2O_3, entsprechend dem At.-Gew. 27.16. — DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 151; *J. B.* 1859, 2) gelangt auf Grund von sieben Cl-Bestimmungen in einem über Eisen- und Aluminiumfeile sublimierten, jedoch nicht völlig eisenfreien $AlCl_3$ zu der Zahl 27.5 (Cl wurde zu 35.457, Ag zu 107.13 angenommen). — Auch durch Oxydation von Al (welches nicht ganz frei von Si und Fe erhalten wurde) ergab sich einmal die gleiche Zahl, die übrigens weniger sicher ist, da die fremden Metalle ungleich verteilt sind. DUMAS. ISNARD (*Compt. rend.* 66, (1868) 508) fand nach dieser Methode das At.-Gew. 27. — Durch Einw. von gasförmiger HCl bei Rotglut auf metallisches Al und Messung des entstehenden H gelangte TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] 31, 153; *J. B.* 1879, 240) zu dem Werte 27.033 (H = 1). — MALLET (*Proc. Roy. Soc.* 30, 329, 574; *Chem. N.* 41, 212, 285; *J. B.* 1880, 286; ausführliche Mitteilung: *Chem. N.* 45, (1882) 256, 286, 281; 46, (1882) 15, 27, 41) ermittelte das At.-Gew. des Al nach vier verschiedenen Methoden: 1. durch Glühen von Ammoniumalaun und Wägung des zurückbleibenden Al_2O_3; 2. durch Best. des Br im $AlBr_3$ durch Fällen mit $AgNO_3$; 3. durch Messung des beim Auflösen von Al in wss. NaOH frei werdenden H und Wägung des entstandenen H_2O. Diese Versuche ergaben (für H = 1) das At.-Gew. des Al im Mittel

1.	2.	3.	4. Versuchsreihe
27.075	27.046	27.005	26.998

oder als Gesamtmittel 27.031, was für O = 16 dem Wert 27.093 entspricht. — Aus der Menge H, welche sich beim Auflösen von Al in wss. KOH entwickelt fand THOMSEN (*Z. anorg. Chem.* 15, 447; *J. B.* 1897, 797), das At.-Gew. 26.992 (O = 16). — BAUBIGNY (*Compt. rend.* 97, 1368; *J. B.* 1883, 45) fand durch Ueberführung von Al_2O_3 in $Al_2(SO_4)_3$ im Mittel von zwei Versuchen 27.016 bezogen auf S = 32; bzw. 27.064 bezogen auf S = 32.074. — KOHN-ABREST (*Compt. rend.* 139, 669; *C.-B.* 1904, II, 1589; *Bull. soc. chim.* [3] 33, 121; *C.-B.* 1905, I, 584) erhielt beim Auflösen von Al in wss. HCl und Ueberführen des entwickelten H in H_2O als Mittelwert 27.05; beim Ueberführen von Al in Al_2O_3 erhielt er als Mittelwert 27.09, später 27.03. (H = 1, O = 15.88).

H. Allgemeines über die Verbindungen des Aluminiums. a) *Wertigkeit des Aluminiums und Verbindungsformen.* — Das Al ist ausschließlich dreiwertig. Die wenigen Angaben über Existenz von Suboxyden und Subhalogeniden berechtigen noch nicht zur Annahme einer zweiten, geringeren Wertigkeit. Die Verbb. des Al besitzen jedoch große Neigung in dimolekularer Form aufzutreten, weshalb man früher dem Al auch Vier- bzw. Sechswertigkeit zuschrieb, indem man annahm, daß je zwei Atome miteinander in direkter Bindung stehen. Dampfdichtebestimmungen (bei höherer Temp.) sowie andere Methoden zeigen jedoch, daß die Doppelmoleküle zum Zerfall in einfache Mol. befähigt sind. Vgl. unter *Atomgewicht*, oben. — Die Verbb. des Al werden leicht hydrolytisch gespalten; daher reagieren die Salze in wss. Lsg. sauer (die Lsg. wirkt jedoch auf Ultramarin nicht zersetzend). STEIN (*Z. anal. Chem.* 5, 35; *J. B.* 1866, 788)); diejenigen mit schwachen Säuren hydrolysieren so stark, daß beim Kochen basische Verbb. abgespalten werden. Ueber die Stärke der hydrolytischen Spaltung in wss. Lsg.: LEY (*Z. physik. Chem.* 30, 193; *J. B.* 1899, 267); BRUNER (*Z. physik. Chem.* 32, 133; *C.-B.* 1900, I, 532). Sehr schwache Säuren, wie H_2CO_3, H_2S usw. sind zur Salzbildung in wss. Lsg. überhaupt nicht befähigt. Dementsprechend

bildet das Al nicht immer das Kation, sondern existiert bei Ggw. starker Basen wie KOH oder NaOH auch in Form von Anionen, z. B. AlO_2'. Es ist auch befähigt komplexe Ionen zu bilden, besonders mit organischen Oxysäuren und mehrwertigen Alkoholen. Vgl. auch bei c). — Die Farbe der Verbb. ist weiß, sofern die Verbb. nicht andere, färbende Bestandteile enthalten. — Ueber die Dampfspannung von Aluminiumsalzlösungen und ihre Beziehungen zum Molekulargewicht: Tammann (*Mém. Acad. Pétersb.* [7] **35**, Nr. 9; *J. B.* **1888**, 186). — Ueber die innere Reibung der Salzlösungen und den Modul derselben für das Al-Aequivalent: Wagner (*Z. physik. Chem.* **5**, 31; *J. B.* **1890**, 140).

b) *Spektrum und Flammenfärbung.* — Die Verbb. des Al färben die Flamme nicht. — Das Spektrum des $AlCl_3$ zeigt weder im Funken noch in der Flamme besonders charakteristische Linien. Bunsen (*Z. anal. Chem.* **15**, (1876) 92). Ueber das Absorptionsspektrum des Metalldampfes vgl. Lockyer u. Roberts (*Proc. Roy. Soc.* **23**, 344; *J. B.* **1875**, 124). Sonstige Arbeiten über das Spektrum des Al (chronologisch): Cornu (*Arch. phys. nat.* [3] 2, 119; *J. B.* **1879**, 165); Liveing u. Dewar (*Proc. Roy. Soc.* **32**, 402; **33**, 3; *Chem. N.* **44**, 253; *Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, 571; *J. B.* **1881**, 118); Hartley (*J. Chem. Soc.* **41**, 84; *J. B.* **1882**, 180); Liveing u. Dewar (*Proc. Roy. Soc.* **34**, 122; *J. B.* 1882, 180) (Ultraviolett); Becquerel (*Compt. rend.* **97**, 71; *J. B.* **1883**, 244 (Ultrarot)); Hartley u. Adeney (*Proc. Roy. Soc.* **35**, 148; *Chem. N.* **47**, 193; *J. B.* **1883**, 245); Becquerel (*Compt. rend.* **99**, 374; *J. B.* **1884**, 291 (Ultrarot)); Cornu (*Compt. rend.* **100**, 1181; *J. B.* **1885**, 318); Kaiser u. Runge (*Wied. Ann.* **48**, 126; *J. B.* **1893**, 152); Hartley (*Trans. Roy. Soc.* **105**, 161; *J. B.* **1893**, 149); Exner u. Haschek (*Ber. Wien. Akad.* **106**, II, 54; *J. B.* **1897**, 217) (Ultraviolett); Hemsalech (*Phil. Mag.* [5] **44**, 289; *J. B.* **1897**, 216); De Gramont (*Compt. rend.* **127**, (1898) 866; *C.-B.* **1899**, I, 14); Hemsalech (*Wied. Ann.* [4] 2, 331; *C.-B.* **1900**, II, 86); Runge u. Paschen (*Ber. Berl. Akad.* **1902**, 380; *C.-B.* **1902**, II, 418); De Gramont (*Compt. rend.* **144**, 1101; *C.-B.* **1907**, II, 279). — *Phosphoreszenzspektrum* verschiedener Verbb. des Al bei elektrischen Entladungen im Vakuum: Crookes (*Proc. Roy. Soc.* **32**, 206; *Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, 555; *Chem. N.* **43**, 237; *Compt. rend.* **92**, 1281; *J. B.* **1881**, 130).

c) *Chemisches Verhalten der Aluminiumverbindungen.* α) *Verhalten beim Erhitzen.* — Die wasserhaltigen Verbb. des Al lassen sich mit sehr wenigen Ausnahmen (z. B. Alaun) durch Erhitzen nicht entwässern, ohne gleichzeitig einen Teil des sauren Bestandteiles zu verlieren. Die wasserfreien Verbb. lassen sich z. T. beim Glühen unzersetzt verflüchtigen (vgl. z. B. die Aluminiumhalogenide). Andere Verbb., welche flüchtige oder durch Glühen zerstörbare Säuren enthalten, gehen beim Erhitzen vollkommen in Oxyd über (vgl. z. B. $Al_2(SO_4)_3$). Zahlreiche Verbb. werden infolge von Hydrolyse (vgl. oben) bereits beim Erhitzen in wss. Lsg., besonders beim Erhitzen im Rohr, mehr oder weniger zersetzt.

β) *Verhalten gegen regulinische Metalle.* — Wss. $Al_2(SO_4)_3$, Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, (1855) 26; *Bull. soc. chim.* [2] **7**, (1867) 9), ebenso k. Alaunlösung, Löwe (*Z. Chem.* **3**, 247; *J. B.* **1860**, 132), löst Zn, besonders bei Ggw. von Pt, unter Entwicklung von H und B. eines basischen Sulfates. Nach Löwe (*J. prakt. Chem.* **79**, 428; *J. B.* **1860**, 133) enthält der beim Kochen entstehende Nd. auch Zn. — Mg fällt aus den Aluminiumverbindungen $Al(OH)_3$, Phipson (*Proc. Roy. Soc.* **13**, 217; *J. B.* **1864**, 192), doch ist die Einw. nur schwach. Kern (*Chem. N.* **32**, 309; **33**, 112, 236; *C.-B.* **1876**, 100, 322, 578).

γ) *Verhalten gegen Hydroxyde und Karbonate.* — Wss. Lsgg. von Verbb. des Al werden durch die Hydroxyde und Karbonate der Alkalien, Erdalkalien, des Mg, Gmelin, sowie durch die Oxyde des Pb, Zn, Ag und Cu, nicht aber durch Fe_2O_3, Karsten (*Philos. der Chem. Berlin*, **1843**, 182), ferner durch die Alkali- und Ammoniumsulfide, Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* [4] 7, (1866) 175) in der Weise zersetzt, daß diese Verbb. den Säuregehalt mehr oder weniger weitgehend entziehen. Hierbei entstehen entweder l. basische Verbb. oder $Al(OH)_3$, Aluminiumkarbonat, sowie unl. basische Verbb., welche letztere auch einen Teil des Fällungsmittels auf-

nehmen können. $(NH_4)_2S$ und Alkalisulfide entwickeln hierbei H_2S, Karbonate wenigstens einen Teil des in ihnen enthaltenen CO_2. Die Zers. einer Lsg. von $Al(NO_3)_3$ durch Ag_2O verläuft quantitativ unter Abscheidung von $Al(OH)_3$. VITALI (*L'Orosi* **13**, 335; *C.-B.* **1891**, I, 14). Auch organische Basen wirken in ähnlicher Weise. Diese Fällungen werden durch Ggw. gewisser organischer komplexbildender Verbb. verhindert (vgl. oben).

1. *Anwendung unzureichender Mengen des Fällungsmittels.* — Tropft man in die nicht zu stark verd., im Ueberschuß bleibende Lsg. der Aluminiumverbindung Ammonium- oder Alkalihydroxyd oder -karbonat, so entstehen Ndd., welche beim Umrühren oder beim Stehen wieder verschwinden; ebenso löst sich $BaCO_3$ oder feuchtes $Al(OH)_3$, wenn man sie in derartige Lsgg. einträgt. Werden Karbonate angewandt, so entweicht hierbei CO_2. Die Lsgg. trüben sich beim Stehen oder beim Erhitzen. — Ein Mol. $Al_2(SO_4)_3$ kann in dieser Weise mit $1^1/_2$ Aeq. Basis (nach LAURENT (*Méthode de Chimie, Paris* **1854**, 196) bei Anwendung von Na_2CO_3 sogar mit 2 Aeq. Basis) versetzt werden, ohne daß ein bleibender Nd. entsteht. Dem Nitrat, Bromid, Chlorid und Acetat des Al kann durch Eintragen von $Al(OH)_3$ $^5/_6$ der Säure entzogen werden, falls man die Mischung einige Zeit erwärmt. Die entstehenden, etwas opalisierenden Flüssigkeiten können verd. oder gekocht werden ohne sich zu zersetzen; sie werden jedoch durch Sulfate, nicht aber durch Chloride oder Nitrate gefällt. NH_3 vermag dem $AlCl_3$ und $Al(NO_3)_3$ $^5/_6$, dem $Al(CH_3CO_2)_3$ die Hälfte der S. zu entziehen, ohne daß die Lsgg. ihre Durchsichtigkeit verlieren; bei Zusatz größerer Mengen von NH_3 gesteht die Lsg. von $Al(CH_3CO_2)_3$ gallertartig. ORDWAY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **26**, 203; *J. B.* **1858**, 111); vgl. bei $Al(OH)_3$. — Bei Anwendung eines größeren Zusatzes des Fällungsmittels scheiden sich weiße, gallertartige Flocken ab; diese scheinen bei Anwendung von $AlCl_3$ oder $Al(NO_3)_3$ aus $Al(OH)_3$ zu bestehen, während sie bei Ggw. von $Al_2(SO_4)_3$ basisches Salz und Alkali enthalten können. — Aus Lsgg. von $AlCl_3$ wird durch eine ungenügende Menge von NH_3 ein Nd. von basischem Aluminiumchlorid gefällt, während größere Mengen von NH_3 reines $Al(OH)_3$ fällen. BERZELIUS. Ueber die Zus. der aus Sulfatlösung gefällten Ndd. vgl. die basischen Sulfate des Al. Der durch K_2S oder Na_2S gefällte Nd. besteht aus $Al(OH)_3$. PELOUZE. $CaCO_3$, FUCHS, und $BaCO_3$, H. ROSE, fällen die Verbb. des Al bereits in der Kälte in Form von $Al(OH)_3$, welches mit basischem Salz verunreinigt ist. FRESENIUS.

2. *Anwendung eines Ueberschusses des Fällungsmittels.* — In einem Ueberschuß von wss. KOH, NaOH oder $Ba(OH)_2$ löst sich der Nd. wieder auf; diese Lsg. wird durch Kochen nicht gefällt, sie enthält die sog. Aluminate, vgl. besonders dasjenige des K und Na, wo die Eigenschaften näher beschrieben sind. Neutralisiert man diese Lsgg. mit Säuren oder setzt NH_4Cl (oder andere Ammoniumverbindungen) hinzu, so wird das $Al(OH)_3$ gefällt, besonders vollständig beim Erwärmen. Ein großer Ueberschuß von NH_3 löst nur geringe Mengen von $Al(OH)_3$, um so weniger, je mehr Ammoniumsalze zugegen sind. FRESENIUS. — Auch ein Ueberschuß an Alkalikarbonat löst nur sehr geringe Mengen des Nd., am meisten noch in sd. konz. Lsg.; tropft man daher $AlCl_3$ in eine sd. konz. Lsg. von Alkalikarbonat, so ist der Nd. zu Anfang nicht bleibend. GMELIN; MAGNUS. — Ein Ueberschuß von Ammoniumkarbonat löst wenig des aus Alaun gefällten Nd.; beim Erhitzen, nicht aber beim Verdünnen, fällt das Gelöste wieder aus. GMELIN. — Der mit Dimethylanilin entstehende gallertartige Nd. ist im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich. VINCENT (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, 156; *C.-B.* **1880**, 279). Auch der mit Guanidinkarbonat entstehende Nd. löst sich beim Erhitzen unter Entwicklung von CO_2 wieder auf. Da diese Lsg. durch NH_4Cl gefällt wird, so liegt B. eines Aluminates vor. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1205; *C.-B.* **1907**, I, 153).

δ) *Verhalten gegen verschiedene andere Verbindungen.* — N_3H fällt aus den neutralen Salzen $Al(OH)_3$, jedoch erst bei längerem Kochen quantitativ. CURTIUS u. DARAPSKY (*J. prakt. Chem.* [2] **61**, 408; *C.-B.* **1900**, II, 15). — SO_2 gibt in den Lsgg. von Verbb. des Al beim Erhitzen einen starken Nd., welcher beim Erkalten wieder verschwindet. H. ROSE (*Pogg.* **96**, 152; *J. B.* **1855**, 350). $Na_2S_2O_4$ fällt unvollständig schwefelhaltiges $Al(OH)_3$. BRUNCK

(*Ann.* 336, 281; *C.-B.* 1905, I, 11). $Na_2S_2O_3$ trübt die Lsg. der Verbb. des Al, erhitzt man auf 60°, so fällt S und $Al(OH)_3$ aus; kocht man die verd. Lsg. so lange noch SO_2 entweicht, so wird quantitativ $Al(OH)_3$ gefällt. Chancel (*Compt. rend.* 46, 987; *J. B.* 1858, 616). Konz. Lsgg. von $Al_2(SO_4)_3$ liefern beim Vermischen mit konz. K_2SO_4 nach einigem Stehen Alaunkristalle; diese werden auch durch Doppelzersetzung zwischen anderen l. Verbb. des Al und K_2SO_4 oder aus $Al_2(SO_4)_3$ und den Kaliumverbindungen anderer Säuren erhalten. Auch aus beliebigen Mischungen von Verbb. des Al und K entstehen sie auf Zusatz freier oder gebundener H_2SO_4. Na_2HPO_4 fällt durchscheinende, weiße Flocken von Aluminiumphosphat; diese lösen sich in Alkalien und werden durch NH_4Cl wieder gefällt. Sie lösen sich auch in HCl und HNO_3 und fallen auf Zusatz von NH_3 wieder aus; in Essigsäure sind sie unl., werden daher aus der Lsg. in HCl durch Zusatz von CH_3CO_2Na wieder abgeschieden. Ggw. von Weinsäure verhindert auch hier die Fällung der alkal. Lsg. durch NH_4Cl oder diejenige der sauren durch NH_3. In neutralen Lsgg. gibt dagegen nach Grothe (*J. prakt. Chem.* 92, 177; *J. B.* 1864, 686) Na_2HPO_4 auch bei Ggw. von Weinsäure oder Zucker einen Nd., welcher sich in überschüssigem Aluminiumsalz sowie in NH_3 löst; Citronensäure verhindert auch diese Fällung. Natriumpyrophosphat, -arsenat und -borat fällen die Lsgg. auch bei Ggw. von Weinsäure, nicht aber bei Ggw. von Citronensäure. Der durch $Na_4P_2O_7$ entstehende Nd. löst sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels, ist jedoch unlöslich in einem Ueberschuß der Aluminiumverbindung; der durch Arsenat entstehende Nd. ist gleichfalls im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich. Grothe. — Mischt man Lsgg. von Aluminiumsalzen gleichzeitig mit solchen von K_2SO_4 und Kaliumformiat oder -acetat, so trüben sie sich beim Erwärmen unter B. einer basischen Doppelverbindung, auch bei Ggw. von freier Essigsäure. Liebig. Ammonium- oder Alkaliacetat fällt die Lsg. der Verbb. des Al erst beim Kochen, dann jedoch quantitativ. Der Nd. löst sich beim Stehen in der Kälte ganz oder teilweise. H. Rose. $HCO_2(NH_4)$ fällt die Verbb. des Al. Joy (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 36, (1863) 91). — Na_2WO_4 fällt die Verbb. vollständig. Anthon. — KCN fällt $Al(OH)_3$. H. Rose. $K_4Fe(CN)_6$ gibt in der Kälte langsam, in der Wärme schneller einen weißen, bald grün und blau werdenden Nd., welcher aus einem Gemenge von $Al(OH)_3$ und $FeFe_2(CN)_6$ besteht; hierbei wird HCN frei. Ittner. Selbst aus stark sauren Lsgg. wird das $Al(OH)_3$ vollständig gefällt. Tissier. — Alkalisuccinate fällen bei nicht zu starker Verd.; Galläpfeltinktur fällt gelbliche Flocken. Keine Fällung bewirken H_2S, H_2SiFl_6, $K_3Fe(CN)_6$ sowie Alkalioxalate und -tartrate. — Weitere Rkk. vgl. unter „Nachweis“, unten.

d) *Physiologische und pharmakologische Wirkung der Aluminiumverbindungen.* — Die Aluminiumverbindungen werden vom Magen oder Darm aus nicht resorbiert. Bei subkutanen Injektionen verbreiten sich die Al-Ionen nur langsam im Körper und bewirken eine allmähliche zunehmende, jedoch nicht sehr starke Lähmung des zentralen Nervensystems, wobei sich frühzeitig Abnahme der Sensibilität bemerken läßt. Sie werden dann durch den Darm ausgeschieden. Verbb. des Al wirken als Adstringentien sowie auch fäulniswidrig. Nach Schmiedeberg (*Pharmakologie*, 5. Aufl., *Leipzig* 1906). — Die Lsg. der Al-Verbb. schmeckt süßlich, zusammenziehend.

J. Analytisches. a) *Qualitativer Nachweis.* — Zum qualitativen Nachweis kann ein großer Teil der unter H, c) angegebenen Reaktionen dienen. Gewöhnlich erfolgt derselbe durch Fällung als Hydroxyd, sei es mittels Hydroxyden (am besten $Ba(OH)_2$, welches am leichtesten aluminiumfrei erhalten wird, Beckmann) oder mittels Ammoniumverbindungen; zuweilen weist man das Al auch als basisches Acetat nach. Daß ein Teil dieser Rkk. durch Ggw. gewisser organischer Substanzen verhindert wird, ist bereits erwähnt. — Direkt neben Fe und Cr kann man Al nachweisen, indem man mittels $BaCO_3$ fällt, dem Nd. durch Kochen mit wss. $Ba(OH)_2$ das Al entzieht, darauf das

Filtrat ansäuert, das Ba mittels H_2SO_4 ausfällt und nun nach abermaligem Filtrieren die Fl. mit NH_3 überschichtet; bei Ggw. von Al zeigt sich eine weiße Zone. NEUMANN (*Monatsh.* 15, (1894) 53). — Befeuchtet man eine Verb. des Al mit verd. Lsg. von $Co(NO_3)_2$ und glüht, so erhält man einen schön blauen Rückstand; vgl. Bd. V, I, S. 544. — In der Boraxperle gibt Al_2O_3 neben nadelförmigen Kristallen von Aluminiumborat auch hexagonale Kristalle von Al_2O_3. Erhitzt man eine Boraxperle, in welcher sich nur wenig Al_2O_3 befindet, stark, so entstehen Ausblähungen von Al_2O_3, welche Glas ritzen. Erhitzt man darauf etwas schwächer, so kristallisiert auch Aluminiumborat, das sich beim Behandeln in konz. HCl löst. In der Phosphorsalzperle verhält sich das Al_2O_3 ähnlich. WUNDER (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 473). Ueber Verhalten in der Phosphorsalz- und Boraxperle vgl. auch X. Y. (*Chem. N.* **41**, 133); ROSS (*Chem. N.* **41**, 158; *J. B.* **1880**, 1141). — Ueber den mikrochemischen Nachweis vgl. REINSCH (*Ber.* **14**, 2327; *J. B.* **1881**, 1183); STRENG (*Ber.* **18**, (Ref.) 345; *J. B.* **1885**, 188). — Ueber Nachweis in Silikaten durch das Lötrohr: HUTCHINS (*Chem. N.* **54**, 173; *J. B.* **1886**, 1926). — Aluminiumsalze verändern die Farbe von Flieder- und Malventinktur. H. VOGEL (*Ber.* **8**, (1875) 1539). Sie geben schon bei spurenweisem Zusatz zu einer alkoh. Lsg. von Morin eine grüne Fluoreszenz; diese sehr empfindliche Rk. kann zur Unterscheidung des Al vom Be und von den seltenen Erden dienen. GOPPELSRÖDER (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 208; *Kapillaranalyse*, S. 106). Zusatz von Verbb. des Al färbt sehr verd. wss. Purpurinlösung schön rot und ruft Absorptionsstreifen hervor, die durch Zusatz von Essigsäure nicht wieder zum Verschwinden gebracht werden und sich dadurch von den durch Magnesiumverbindungen hervorgerufenen unterscheiden. VOGEL (*Ber.* **9**, 1641; *J. B.* **1876**, 997; *Ber.* **10**, (1877) 374); v. LEPEL (*Ber.* **9**, 1849; *J. B.* **1876**, 998). Auch das Alkanna- und Hämatoxylinspektrum wird durch Verbb. des Al verändert. VOGEL (*Z. anorg. Chem.* **5**, 52; *J. B.* **1893**, 157).

b) *Quantitative Bestimmung.* α) *Gewichtsanalytisch.* 1. *Als* Al_2O_3. — Enthält die Lsg. nur Al neben flüchtigen Säuren, so dampft man unter Zusatz von etwas H_2SO_4 zur Trockne und verglüht das entstehende $Al_2(SO_4)_3$ zu Al_2O_3; bei Anwesenheit organischer Substanzen sind diese durch Oxydation entfernbar. Sind durch Glühen nicht entfernbare Substanzen zugegen, so fällt man durch Zusatz eines nur geringen Ueberschusses von NH_3, entweder unter Kochen, oder besser in der Kälte bei Ggw. von Ammoniumverbindungen, welche die Hydrogelbildung beschleunigen. Vgl. Lehrbücher der analytischen Chemie. Zweckmäßig löst man mit KOH gefälltes Hydroxyd durch weiteren Zusatz von KOH gerade wieder auf und fällt durch Einleiten von CO_2 einen Nd., der die fast konstante Zus. $7Al(OH)_3,Al(OH)CO_3,9H_2O$ hat; dieser Nd. läßt sich erheblich leichter filtrieren, als das Hydroxyd. ALLEN u. GOTTSCHALK (*Am. Chem. J.* **24**, 292; *C.-B.* **1900**, II, 1162). — Man kann das $Al(OH)_3$ auch fällen nach: $Al_2(SO_4)_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 6J$, wobei das entstehende J durch $Na_2S_2O_3$ zu entfernen ist. STOCK (*Compt. rend.* **130**, 175; *Ber.* **33**, 548; *C.-B.* **1900**, I, 690). Nach MOODY (*Z. anorg. Chem.* **46**, 423; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **20**, 181; *C.-B.* **1905**, II, 1051) ist der Verlauf der Rk. nicht obiger Gleichung entsprechend. — Die Fällung des Aluminiumhydroxyds mittels $(NH_4)_2S$ hat vor derjenigen mit NH_3 vielleicht Vorzüge. MALAGUTI; DUROCHER; vgl. CLASSEN (*Ausgewählte Methoden Bd. I*, (1901), 563); CROOKES (*Select. Met.* **1894**, 150); DE KONINCK (*Traité de chim. anal.* 1894); dagegen: FUCHS, bei FRESENIUS (*Quantit. Anal.* (1875) I, 161). Ueber Vereinfachung der Fällung mit NH_3 vgl. BLUM (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 29); LUNGE (*Z. angew. Chem.* **1889**, 635). — 2. *Als Alaun.* — Liegt $Al_2(SO_3)_3$ vor, so setzt man zur Lsg. $(NH_4)_2SO_4$, fällt mit A. und wägt den Alaun. BEILSTEIN u. GROSSET (*Bull. Acad. Pétersb.* [2] **1**, 147; *J. B.* **1889**, 2387).

β) *Titrimetrisch.* — 1. Die saure Lsg. wird mit NaOH übersättigt und durch H_2SO_4, einerseits mit Lackmus, andererseits mit Methylorange, zurücktitriert. Die Differenz beider Titrationen gibt die dem $Al(OH)_3$ ent-

sprechende Säuremenge an. BAYER (*Z. anal. Chem.* 24, 542; *J. B.* 1885, 1928). ATKINSON (*Chem. N.* 52, 311; *J. B.* 1885, 1928) verwendet hierbei statt des Lackmus Phenolphtalein. Vgl. BAYER (*Chem. N.* 53, 40; *Z. anal. Chem.* 25, 180; *J. B.* 1886, 1930). GATENBY (*Chem. N.* 55, 289; *J. B.* 1887, 2422). LUNGE (*Z. angew. Chem.* 1890, 227; *J. B.* 1890, 2431). BAYER (*Chem. Ztg.* 1890, 736; *J. B.* 1890, 2433.) GYZANDER (*Chem. N.* 84, 296, 306; *C.-B.* 1902, I, 334). Nach CROSS u. BEVAN (*J. Soc. Chem. Ind.* 10, 202; *J.B.* 1891, 2470) ist die Neutralität gegen Methylorange erreicht, wenn das Verhältnis $Al(OH)_3 : H_2SO_4$ gleich 2 : 2.5 ist, während nach LUNGE (*J. Soc. Chem. Ind.* 10, 314; *J. B.* 1891, 2471) dieser Punkt bei dem Verhältnis 2 : 3 eintritt. LESCOEUR (*Bull. soc. chim.* [3] 17/18, 26, 119, 706; *J. B.* 1897, 721) titriert die neutrale Lösung direkt mit Alkali unter Zusatz von Phenolphtalein, nicht aber von Helianthin. — 2. Man fällt aus essigsaurer Lsg. mit einer gemessenen Menge Na_2HPO_4 und titriert die H_3PO_4 mit Uranlösung zurück. KRETZSCHMAR (*Chem. Ztg.* 1890, 1223; *J. B.* 1890, 2431). — 3. Man versetzt die neutrale Lsg. mit wenig $CaCl_2$ und titriert mit $(NH_4)_2C_2O_4$, bis der Nd. ein bleibender wird; hierbei werden auf 1 Mol. Al_2O_3 3 Mol. $(NH_4)_2C_2O_4$ verbraucht. v. REIS (*Ber.* 24, 1172; *J. B.* 1881, 1154). — 4. Neutrale Aluminiumsalze versetzt man mit KJO_3 und KJ, destilliert das freiwerdende J in eine Lsg. von KJ und titriert es darin mit $Na_2S_2O_3$; ein Mol. Al_2O_3 macht sechs At. J frei. MOODY (*Z. anorg. Chem.* 46, 423; *Am. J. sci. (Sill.)* [4] 20, 181; *C.-B.* 1905, II, 1051; *Am. J. sci. (Sill.)* [4] 22, (1906) 483; *Z. anorg. Chem.* 52, 286; *C.-B.* 1907, I, 760).

γ) *Elektrolytisch.* — Trennung von Fe und Mn: CLASSEN (*Ber.* 14, 2771; *J. B.* 1881, 1151). Von Fe: CLASSEN u. v. REIS (*Ber.* 14, 1622; *J. B.* 1881, 1153); desgl. CLASSEN (*Ber.* 17, 2467; *J. B.* 1884, 1540); desgl. WIELAND (*Ber.* 17, (1884) 1612, 2932); desgl. CLASSEN (*Ber.* 18, 1785; *J. B.* 1885, 1883).

δ) *Spezielle Methoden.* 1. In *Alaun.* — Durch Titration mit Alkali unter Anwendung von Corallin als Indikator. MERZ (*Dingl.* 220, 229; *J. B.* 1876, 997). — Durch Fällung mit Thiosulfat. WILLIAMS (*Chem. N.* 56, 194; *J. B.* 1887, 2428).

2. *In Stahl und Eisen.* — BLAIR (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 13, (1877) 421). WARREN (*Chem. N.* 57, 261; *J. B.* 1888, 2546). STEAD (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, 965; *J. B.* 1889, 2389). PHILLIPS (*Chem. N.* 61, 313; *J. B.* 1890, 2429). CARNOT (*Compt. rend.* 111, 914; *J. B.* 1890, 2430); STEAD (*J. Soc. Chem. Ind.* 9, 20; *J. B.* 1890, 2430). REGELSBERGER (*Z. angew. Chem.* 1891, 442, 473). CARNOT (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 139; *Chem. N.* 63, 172; *J. B.* 1891, 2475); DROWN u. KENNA (*Chem. N.* 64). Direkt neben Fe, durch vorherige Verwandlung des Fe in $K_4Fe(CN)_6$. DONATH (*Monatsh.* 2, 785; *J. B.* 1881, 1184). Durch Fällung als $AlPO_4$ nach vorheriger Reduktion des Eisens, THOMSON (*Chem. N.* 54, 253; *Ber.* 20 (1887) (Ref.) 75). SCHNEIDER (*Z. angew. Chem.* 1892, 653; *C.-B.* 1892, II, 759, 194; *J. B.* 1891, 2475). ROSSI (*St. u. Eisen* 11, 760; *C.-B.* 1891, II, 727). ZIEGLER (*Dingl.* 275, 526; *Ber.* 24, (1891) (Ref.) 335). SCHÖNEIS (*Z. angew. Chem.* 1892, 399; *C.-B.* 1892, II, 132). DONATH (*Z. angew. Chem.* 1892, 13; *J. B.* 1892, 2536). ROZYCKI (*Monit. scient.* [4] 16, II, 815; *C.-B.* 1892, II, 1047). v. JÜPTNER (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 41, 110; *C.-B.* 1893, I, 665). DE KONINCK (*St. u. Eisen* 14, 138; *J. B.* 1894, 2533). CARNOT (*Ann. Min.* [9] 8, 357; *J. B.* 1895, 2827). SPATZ (*Z. öffentl. Chem.* 7, 60; *C.-B.* 1901, I, 797).

3. In *eisenhaltigen Phosphaten und Düngern.* — THOMSEN (*Chem. N.* 54, 252; *J. B.* 1886, 1930). DYER (*Chem. N.* 53, 51; *J. B.* 1886, 1931). BLUM (*Z. anal. Chem.* 27, 19, 706; *J. B.* 1888, 2546, 2547). MEINEKE (*Z. angew. Chem.* 1888, 219; *J. B.* 1888, 2550, 2551). GLASER (*Z. angew. Chem.* 1889, 636; *J. B.* 1889, 2388). v. GRUBER (*Z. anal. Chem.* 30, 9, 206; *J. B.* 1891, 2471). KRUG (*Chem. N.* 65, 68, 78, 89, 98; *J. B.* 1892, 2534). GLASER (*Z. anal. Chem.* 31, 383; *J. B.* 1892, 2534). MARIANI u. TASSELLI (*Staz. sperim. agrar. ital.* 23, 31; *J. B.* 1892, 2544). SMETHAM (*J. Soc. Chem. Ind.* 12, 112; *J. B.* 1893, 2120). WICHMANN (*Chem. N.* 67, 311; *J. B.* 1893, 2121). LASNE (*Compt. rend.* 121, 63; *J. B.* 1895, 2792). THOMSON (*J. Soc. Chem. Ind.* 15, 866; *C.-B.* 1896, I, 307). v. GRUEBER (*Z. angew. Chem.* 1896, 741; *J. B.* 1896, 2148). LICHTSCHLAG (*Chem. Ztg.* 21, 264; *J. B.* 1897, 610). LASNE (*Bull. soc. chim.* [3] 15, 118, 146, 237; *J. B.* 1897, 611). BLATTNER u. BRASSEUR (*Bull. soc. chim.* [3] 17, 760; *J. B.* 1897, 612). LINDET (*Compt. rend.* 125, 246; *J. B.* 1897, 612). VEITCH (*J. Am. Chem. Soc.* 22, 246; *C.-B.* 1900, II, 145). — Vgl. außerdem besonders bei Kap. *Eisen*, Bd. IV, 2.

4. *In Handelsaluminium und Aluminiumlegierungen*: Klemp (*Z. anal. Chem.* **29**, 388; *J. B.* 1890, 2428). Ziegler (*Dingl.* 275, 526; *J. B.* **1890**, 2428). Regelsberger (*Z. angew. Chem.* **1891**, 20, 52, 360, 442, 473; *J. B.* **1891**, 2471). Hunt, Clapp u. Handy (*Chem. N.* 65, 223, 235; *J. B.* 1892, 2535). Rossel (*Schweiz. Z. f. Pharm.* **29**, 470; *C.-B.* 1892, I, 410). Moissan (*Compt. rend.* **121**, 851; *J. B.* **1895**, 2823). Handy (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 766; *J. B.* **1896**, 2141). Gouthière (*Ann. Chim. anal. appl.* **1**, 265; *J. B.* **1896**, 2141). Siebers (*Pharm. Ztg.* **42**, 622; *J. B.* **1897**, 802). Moissan (*Compt. rend.* **125**, 276; *J. B.* 1897, 802). Balland (*Compt. rend.* **124**, 1313; *J. B.* **1897**, 803). Baldy (*Ann. Chim. anal. appl.* 5, 201; *C.-B.* **1900**, II, 239). Kohn-Abrest (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, 232; *C.-B.* **1904**, I, 1105; *Ann. Chim. anal. appl.* **9**, 381; *C.-B.* **1904**, II, 1555). Formenti (*Boll. Chim. Farm.* **44**, 661; *C.-B.* **1905**, II, 1739). Classen (*Ausgewählte Methoden* I, (1901) 571).

Aluminium und Wasserstoff.

A. *Aluminiumhydrid.* — Ein solches soll sich bei der Elektrolyse von destilliertem W. mittels einer Aluminiumkathode bilden; dasselbe wird durch W. schnell zerstört und die Kathode zerfällt bald. Duter (*Compt. rend.* **109**, 108; *J. B.* **1889**, 293).

Aluminium und Sauerstoff.

A. *Aluminiumsuboxyde.* α) Al_2O. — Ein Gemenge von 4 At. Al und 1 Mol. Al_2O_3 reagiert beim Anzünden an einem Punkte sehr lebhaft unter B. von Al_2O. Duboin (*Compt. rend.* **132**, 826; *C.-B.* **1901**, I, 994). Vgl. auch β).

β) AlO. — Erhitzt man Al an der Luft auf 1000°, so nimmt es innerhalb einer Stunde 59 % O auf. Das entstehende perlgraue Pulver ist homogen; es löst sich in HCl unter Entwicklung von Wasserstoff. Kohn-Abrest (*Compt. rend.* **141**, 323; *C.-B.* **1905**, II, 743). — Unter anderen Versuchsbedingungen nahm Al beim Erhitzen Sauerstoffmengen auf, welche einer Formel Al_4O_3 oder Al_2O entsprechen. Kohn-Abrest. — Erhitzt man eine Mischung von 1 Mol. Al_2O_3 und 1 At. Mg in einem Strome von H, so tritt eine sich durch die ganze M. fortpflanzende Glüherscheinung ein: es entsteht eine aufgelockerte, braune, fast schwarze M., deren dunkle Farbe nicht dafür spricht, daß sie aus einem Gemenge von Al und MgO besteht. Sie verglimmt leicht beim Erhitzen an der Luft, ist sogar etwas pyrophorisch. In k. W. verliert sie aber ihre Farbe erst nach halbtägigem Verweilen; die Entw. von H ist eine nur schwache. Sd. W. entfärbt innerhalb fünf Minuten; verd. HCl entwickelt wenig H und bewirkt emulsionsartige Verteilung des Pulvers zu einer trüben, braunen, sich langsam entfärbenden Fl.; konz. HCl wirkt ähnlich, jedoch findet Entfärbung bereits innerhalb einer Stunde statt. HNO_3 oder Königswasser wirken energischer unter Entw. von NO. Bei gelindem Erhitzen in einem Strome von Cl oder H_2S gerät die Substanz ins Glühen. Wss. $CuSO_4$ wird von ihr langsam zu CuOH reduziert. — Die Verb. enthält als Beimengung regelmäßig erhebliche Mengen von Spinell, sowie unverändertes Al_2O_3; sie bestand z. B. aus 42.83 % AlO, 21.27 % MgO, 26.71 % $MgAl_2O_4$ und 8.35 % Al_2O_3. Winkler (*Ber.* **23**, (1890) 783).

γ) Al_6O_7. — Vielleicht $Al_2O,2Al_2O_3$. Soll durch mäßige Oxydation von Al vor dem Lötrohr entstehen. Graue Masse. Pionchon (*Compt. rend.* **117**, 328; *J. B.* **1893**, 526).

Ueber die Existenz eines blauen Aluminiumsuboxydes vgl. beim basischen Aluminiumsulfat. — Diaspor, Korund und künstliches Al_2O_3 reagieren weder vor noch nach dem Glühen alkal., wohl aber werden sie stark alkal., wenn man das geglühte Pulver mit W. befeuchtet vor dem Lötrohr auf einem Platinblech in der Reduktionsflamme glüht. Hierbei soll ein Suboxyd entstehen. Kenngott (*J. prakt. Chem.* **101**, (1867) 4, 484). — Bei der Elektrolyse verd. Lsgg. von NaCl zwischen Aluminiumdrähten bedeckt sich der positive Draht mit einem schwarzen Ueberzuge, welchen Beetz (*Pogg.* **127**, 54; *J. B.* **1866**, 173) für ein dem Magnesiumsuboxyd (vgl. S. 386) analoges Aluminiumsuboxyd hält.

B. *Aluminiumoxyd.* Al_2O_3. a) *Darstellung.* α) *Des amorphen.* — Durch Glühen von $Al(OH)_3$ erhält man harte, hornartige Stücke; durch Glühen von Ammoniumalaun, Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* **5**, (1817) 101), oder anderer in der Glühhitze zersetzbarer Verbb. des Al erhält man ein amorphes, weißes Pulver. Auch wss. Lsgg. von Verbb. des Al scheiden bei starkem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr wasserfreies Al_2O_3 ab. Sénarmont (*Compt. rend.* **32**, 762; *J. B.* **1851**, 320); Tichborne (*Bull. soc. chim.*

[2] **17**, (1872) 26). — Zur Darstellung vermischt man käufl. $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ mit $^1/_4$ seines Gewichts an entwässertem Na_2CO_3, glüht und wäscht aus. Wöhler (*Ann.* **53**, (1845) 422). Oder man erhitzt entwässerten Kaliumalaun zwei Stunden lang auf Rotglut und laugt die zerriebene M. mit W. aus. Der Rückstand enthält noch etwas SO_3; man reibt ihn daher mit einer konz. Lsg. von Na_2CO_3 an, welche $^1/_{10}$ soviel Na_2CO_3 enthält, als Alaun angewendet wurde, trocknet, glüht wiederum eine Stunde und wäscht mit Wasser. Brunner (*Pogg.* **98**, 488; *J. B.* **1856**, 338).

β) *Darstellung des kristallisierten.* — Kristallisiertes Al_2O_3 von der Härte und Kristallform des Korunds, entweder ungefärbt oder rubinrot bzw. saphirblau gefärbt kann erhalten werden: 1. Durch Erhitzen eines Gemenges von 1 T. amorphem Al_2O_3 und 4 T. geschmolzenem $Na_2B_4O_7$ (sowie $^1/_{100}$ T. Cr_2O_3) im Porzellanofen, bis sich das $Na_2B_4O_7$ völlig oder fast völlig verflüchtigt hat. In der entstandenen glasartigen M. finden sich durchsichtige (rubinrote) Kristalle, die durch Behandeln mit verd. HCl bei 80° isoliert werden. Daneben hinterbleiben zuweilen Nadeln von Aluminiumborat. Größere Kristalle, die frei von Aluminiumborat sind erhält man, wenn man dem Gemenge noch SiO_2 oder Na_2CO_3 oder auch $BaCO_3$ zusetzt; empfehlenswert sind z. B. Mischungen von 10 T. Al_2O_3, 4 T. SiO_2, 16 T. $Na_2B_4O_7$ oder von 4 T. Al_2O_3, 6 T. Na_2CO_3 und 12 T. $Na_2B_4O_7$. Ebelmen (*Ann. Chim. Phys.* [3] **22**, 213; **33**, 34; *J. B.* **1847** u. **1848**, 23; **1851**, 12). — 2. Durch andauerndes Erhitzen von $AlPO_4$ mit einem Ueberschuß von K_2SO_4 auf mindestens 1400°; bei niedrigerer Temp. bilden sich Kaliumaluminiumphosphate. Grandeau (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 207). — 3. Bis 1 mm große, völlig durchsichtige Kristalle erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Al_2O_3 und Kohle im Strome von CO_2 auf Rotglut. Dieselben enthalten jedoch auch Kohlenstoff. Morris (*Chem. N.* **66**, 71, 309; *J. B.* **1892**, 705; *D. R.-P.* 69030 (1892); *Ber.* **26**, (1893) (Ref.) 647). — 4. Bringt man in einen mit Kienruß ausgeschlagenen Tiegel ein vorher geglühtes Gemenge von gleichen Teilen Alaun und K_2SO_4 (oder ein Gemenge von Al_2O_3 mit K_2S) und erhitzt eine Viertelstunde heftig im Gebläsefeuer, so findet man nach dem Erkalten, daß das K_2S sich mit glänzenden Spitzen von Al_2O_3 überzogen hat. Behandelt man die M. mit W., dann mit w. verd. Königswasser, so hinterbleibt nach dem Auswaschen das Al_2O_3 als farbloses, feines, sandiges Kristallpulver, welches aus mm breiten, sehr harten und durchsichtigen Kristallen besteht. Die Kristallisation tritt hier infolge der Löslichkeit des Al_2O_3 in schmelzendem K_2S ein. Gaudin (*Compt. rend.* **44**, 716; *Ann.* **103**, 93; *J. B.* **1857**, 154). Das Kristallinischwerden des Al_2O_3 beginnt bei Ggw. von Alkalisulfiden bereits bei dunkler Rotglut, doch werden meßbare Kristalle erst bei hoher Temp. erhalten. Ein Zusatz von Alkalikarbonat wirkt der B. von Kristallen entgegen. Hautefeuille u. Perret (*Compt. rend.* **106**, 487; *J. B.* 1888, 555). — 5. Man erhitzt unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit ein Gemisch von 25 g Al_2S_3 und 5 g Al_2O_3 in einem kleinen Kohletiegel, welcher sich in einem zweiten befindet, während der Zwischenraum mit pulverisiertem Petroleumkoks angefüllt ist, mittels eines Stromes von 600 Amp. und 90 Volt. Beim Erkalten erhält man große, rhomboedrische, optisch aktive Kristalle; in gefärbter Form nach dieser Methode nicht darstellbar. Houdard (*Compt. rend.* **144**, 1349; *C.-B.* **1907**, II, 578). — 6. Man bringt ein Gemisch von 100 g geschmolzenem und pulverisiertem $Na_2B_4O_7$, 100 g Aluminiumgries und 125 g Schwefelblumen mittels eines Zündgemisches zur Entzündung, behandelt die erkaltete Schmelze mit verd. NH_3 und entfernt dann $Al(OH)_3$ mit k. verd. HCl. Hönigschmid (*Monatsh.* **28**, 1107; *C.-B.* **1907**, II, 1988). — 7. Man schmilzt Al_2O_3 mit dem gleichen Gew. Glas; die Schmelze ist nach dem Erkalten durchscheinend, wachsartig und hinterläßt beim Behandeln mit wss. HFl Kristalle von Al_2O_3. Ebell (*Dingl.* **220**, (1876) 64). — 8. Man erhitzt in einem feuerfesten Tiegel Al_2O_3 mit dem gleichen Gew. Mennige anhaltend auf Rotglut; die so er-

haltene Schmelze trennt sich beim Erstarren in zwei Schichten, eine glasartige von Bleisilikat und eine kristallinische, welche Kristalle von Al_2O_3 enthält. Die Kristalle lassen sich durch Schmelzen mit PbO oder mit KOH, durch HFl, oder auch durch anhaltendes Glühen in H und darauf folgende Behandlung mit Alkalien und Säuren isolieren. Bei Zusatz von 2 bis 3 % $K_2Cr_2O_7$ werden sie rubinrot, bei Zusatz geringer Mengen von CoO und einer Spur von $K_2Cr_2O_7$ werden sie mit blauer Farbe erhalten. Frémy u. Feil (*Compt. rend.* 85, 1029; *C.-B.* 1878, 10). — 9. Rubine erhält man durch Erhitzen von Natrium- oder Kaliumaluminat im Chlorstrom in einer Porzellanretorte unter Zugabe von etwas Cr_2O_3. Die Rubine bilden sich nach: $2NaAlO_2 + Cl_2 = Al_2O_3 + 2NaCl + O$. Loyer (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, 345; *J. B.* 1897, 808). — 10. Durch Einw. von dampfförmigem $AlCl_3$ auf glühendes CaO. Daubrée (*Compt. rend.* **39**, 135; *J. B.* **1854**, 8). Innerhalb einer Atmosphäre von HCl unter einem Drucke von drei Atmosphären verwandelt sich $AlCl_3$ schon bei beginnender Rotglut in Korund. Hautefeuille u. Perret (*Compt. rend.* **110**, 1038; *Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, 419; *J. B.* **1890**, 548). — 11. Man läßt B_2O_3 und $AlFl_3$ bei Glühhitze in Dampfform miteinander reagieren; hierzu bringt man das $AlFl_3$ auf den Boden eines mit Kohle ausgeschlagenen Tiegels, stellt darauf einen kleineren, B_2O_3 enthaltenden Tiegel und erhitzt den bedeckten Tiegel möglichst stark im Windofen. Nach dem Erkalten zeigen sich sämtliche Teile des Apparates mit Korundkristallen bedeckt, die gänzlich frei von B_2O_3 und von Fl sind. Setzt man dem Gemenge sehr geringe Mengen von $CrFl_3$ zu, so erhält man die Kristalle saphirfarben, bei größerem Gehalt an $CrFl_3$ erhält man Rubine, grüne Kristalle von größtem Chromgehalt finden sich schließlich an denjenigen Stellen des Tiegels, an welchen sich die Fluoride vor dem Verdampfen befanden. Deville u. Caron (*Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 104; *J. B.* 1858, I). — 12. $^1/_2$ cm lange, hexagonale Tafeln erhält man, wenn man ein Gemisch von Kryolith mit einem Silikat in einem Platintiegel erhitzt, welcher in einem zweiten, nicht ganz geschlossenen steht. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1887) 157; *Z. Kryst.* **14**, 621; *J. B.* 1888, 560). — 13. Erhitzt man Al_2O_3 mit $CaFl_2$ in einem Windofen auf möglichst hohe Temp., so zeigt sich, daß schon sehr geringe Mengen des letzteren die Kristallisation des Al_2O_3 zu bewirken vermögen und daß dieselbe bereits eintritt, wenn das $CaFl_2$ sich nicht in dem gleichen Gefäße befindet, wie das Al_2O_3; offenbar vermögen schon die Dämpfe des $CaFl_2$ die Umwandlung zu bewirken. Frémy u. Verneuil (*Compt. rend.* **104**, 737, 738; *J. B.* **1887**, 472). Die Kristalle werden am schönsten bei Anwendung recht großer Tiegel und möglichst langer und hoher Erhitzung. Auch Zusatz von etwas K_2CO_3 erleichtert die Kristallisation; das Alkalifluorid ist nicht mit dem Al_2O_3 und Cr_2O_3 zu vermischen, sondern darüberzuschichten. Frémy u. Verneuil (*Compt. rend.* **111**, 667; *J. B.* **1890**, 548). Erhitzt man das Aluminiumoxyd über seinen Schmp., so bilden die Rubine nach dem Erkalten eine opake Masse; für die Erzielung schöner Kristalle ist das geschmolzene Produkt stets in der gleichen Flammenhöhe zu halten, mehrere Reihen dünner Schichten sind übereinander zu legen und die Berührung der geschmolzenen Schicht mit der Unterlage auf eine sehr kleine Fläche zu beschränken. Fehler in den Rubinen entstehen entweder in Form kleiner Bläschen durch zu schnelles Eintragen oder durch Verwendung einer zu sauerstoffreichen Flamme, oder sie entstehen in Form farbloser Streifen durch Verflüchtigung des Cr bei zu langsamem Eintragen. Verneuil (*Compt. rend.* **135**, 791; *C.-B.* **1902**, II, 1496; *Ann. Chim. Phys.* [8] **3**, (1904) 20). — 14. Man erhitzt amorphes Al_2O_3 in einem Platinrohr zu heftigem Glühen, fast bis auf die Erweichungstemperatur des Porzellans, und leitet mehrere Stunden N darüber, welcher mit HFl und Wasserdampf beladen ist. Nach dem Erkalten findet man den stark erhitzten Teil des Rohres im Innern mit Kristallen von Al_2O_3 bedeckt, welche die Form des Eisenglanzes besitzen, während sich in dem weniger stark erhitzten Teil

[K]ristalle von $AlFl_3$ vorfinden. HAUTEFEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [4] 4, 153; [J]. *B.* **1864**, 206). — 15. Erhitzt man Kryolith im Platintiegel über dem Gebläse bis [zu]r Verflüchtigung des NaFl und des an Al gebundenen Fl, welches in Form von HFl ent[w]eicht, oder erhitzt man den Kryolith in Wasserdampf auf helle Weißglut, so hinterbleibt [A]l_2O_3 in Form perlglänzender, hexagonaler Blättchen, welche Glas ritzen. SCHUCH (*Ver[h]alten des Kryoliths, Göttingen* **1862**). Aehnliche Kristalle erhielt MALLET (*Ann.* **186**. 155; [J]. *B.* **1876**, 238) neben Aluminiumnitrid bei heftigem Glühen von Al mit Soda im Kohle[ti]egel, sowie HAMPE (*Ann.* **183**, (1876) 75) bei der Darst. von Aluminiumborid — 16. Zum [Z]wecke der Herstellung von Schleifkörpern usw. kann man künstlichen, geschmolzenen oder [g]esinterten Korund dadurch herstellen, daß man ein Gemisch von Al mit B_2O_3 oder Cr_2O_3 [m]ittels einer Zündpille zur Rk. bringt. DÖLLNER (*D. R.-P.* 97408 (1897); *C.-B.* **1898**, II, 654). [U]eber technische Darst. von kristallisiertem Al_2O_3 durch Reduktion von Bauxit mit etwas [K]ohle im elektrischen Ofen, derart, daß nur das Fe zu Metall reduziert wird: GINTL (*Z. [an]gew. Chem.* **1901**, 1173; *C.-B.* **1902**, I, 14).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — *Bildungswärme:* (Al_2,O_3): etwa 391.6 Kal. [B]ERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 106); über dieselbe auch [B]AILLE u. FÉRY (*Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, 246; *J. B.* **1889**, 563). 380.2 Kal. BERTHELOT ([A]*nn. Chim. Phys.* [7] **22**, 479; *C.-B.* **1901**, I, 994). Die Bildungswärme für flüssiges Al_2O_3 [au]s flüssigem Al beträgt bei 0°: 387.20 Kal.; bei 900°: 421.408 Kal.; bei 1100°: 391.236 Kal.; [es] gilt die Gleichung: $Al_2 + O_3 = 387.20 + 192.6\,t - 0.1716\,t^2$. RICHARDS (*J. Franklin [In]st.* **139**, 295; *J. B.* **1895**, 774). — Geruch- und geschmacklos. Reagiert weder [v]or noch nach dem Glühen alkal. KENNGOTT (*J. prakt. Chem.* **101**, (1867) [4]484). — Das amorphe Al_2O_3 fühlt sich nach dem Glühen sehr locker [u]nd zart an, BUCHHOLZ, LIEBIG; nach heftigem Glühen ist es zusammen[g]esintert, hart, gibt am Stahl Funken und greift eine Stahlfeile an. Das [k]ristallisierte Al_2O_3 ist fast so hart wie Diamant, es ritzt leicht Topas. — [D]er Korund erscheint in rhomboedrischen Kristallen des hexagonalen [S]ystems, als Korund im engeren Sinne undurchsichtig, als Rubin oder [S]aphir durchsichtig oder durchscheinend, rot oder blau gefärbt. Ditrigonal [sk]alenoedrisch; $\alpha = 85^0\ 42^2/_3{}'$. (a : c = 1 : 1.3652.) Die natürlichen Kristalle zeigen vor[w]iegend: {111}, {10$\bar{1}$}, {100}, {31$\bar{1}$}, spitze hexagonale Bipyramiden 2. Art; oft lamellare [Z]willingsbildung nach {100}. (100) : (010) = *93°59$^1/_2$'; (100) : (111) = 57°36$^2/_3$'; (31$\bar{1}$) : (100) = 25°29$^1/_2$'; (31$\bar{1}$) : (111) = 61°13'. Gemessen an künstlichen Kristallen. MELCZER (*Z. Kryst.* [3]5, (1902) 561). GROTH (*Chem. Kryst.* I, **1906**, 101). — Nach 2) dargestellt sehr dünne, [g]länzende, glimmerähnliche Lamellen, regelmäßig hexagonale Tafeln des [rh]omboedrischen Systems. GRANDEAU. Nach 11) entweder große, rhomboi[d]ale Blätter, oft von ein cm Seitenlänge, oder Rhomboeder von 86° die [o]ptisch einachsig sind. DEVILLE u. CARON. Ueber die Form der künstlichen [R]ubine vgl. FRÉMY u. VERNEUIL (*Compt. rend.* **106**, 565; *J. B.* **1888**, 560); über die Form [de]s beim GOLDSCHMIDT'schen Verf. entstehenden künstlichen Korunds vgl. MÜGGE (*Tscher[m]aks Mitt.* **19**, 165; *C.-B.* **1890**, I, 218). — D. des amorphen nach heftigem Glühen [4].152, ROYER u. DUMAS; 4.154. FILHOL. D. nach dem Glühen über der [L]ampe 3.87 bis 3.899, nach sechsstündigem Glühen im Windofen 3.75 bis 3.725, doch sind [di]ese Best. infolge Gehaltes an $Al(OH)_3$ vielleicht unrichtig; bei weiterem Glühen im [P]orzellanofen nimmt das Vol. ab; wenn im polarisierten Licht, noch nicht [a]ber mit bloßem Auge bereits Kristallbildung bemerklich wird, beträgt die [D]. 3.999. H. ROSE (*Pogg.* **74**, 429; *J. B.* **1847** u. **1848**, 398). D.[14] 3.98, [G]RANDEAU; D.[24] 3.95, HÖNIGSCHMID; D. 3.928, EBELMEN; D. 4.0 bis 4.1, [F]RÉMY u. FEIL; D. (auch des Saphirs) 3.990, NILSON u. PETTERSSON (*Ber.* [1]**3**, 1459; *Compt. rend.* **91**, 232; *J. B.* **1880**, 237). D. des Korunds 3.944, [M]OHS; 4.009, BREITHAUPT, des Rubins 3.531, BRISSON, des Saphirs 3.562. MUSCHENBROEK. [D].[17–17.5] 3.974, gepulvert 4.007, geglüht 3.989 bis 4.008; des Saphirs 3.999 [b]is 4.000, des Rubins 3.994. SCHAFFGOTSCH. Farblose Korundkristalle von [D]. 4.022 zeigten nach dem Schmelzen vor dem Gasgebläse D. 3.992. DEVILLE ([C]*ompt. rend.* **40**, 769; *J. B.* **1855**, 15). — Spez. Wärme 0.1827; spez. Wärme [d]es Saphirs 0.1879. NILSON u. PETTERSSON.

Schmilzt bei der Temp. des Knallgasgebläses leichter als SiO_2, zu [e]inem durchsichtigen, nach dem Erstarren sehr harten und zuweilen

kristallinischen Glase. Schmilzt bei sehr hoher Temp. ohne vorher teigig zu werden zu einer dünnen Fl., die unter Funkensprühen ins Sieden gerät und schnell verdampft. Sie entglast beim Erkalten, falls nicht SiO_2 zugegen ist. GAUDIN (*Compt. rend.* **69**, 1342; *J. B.* **1869**, 1077). Die Schmelzung des Al_2O_3 gelang bereits MORVEAU in einer mit O angefachten Flamme, DAVY im Kreise der VOLTA'schen Säule, STROMEYER im MARCET'schen Gebläse, CLARKE u. GAUDIN (*Ann.* **23**, (1837) 234; *J. prakt. Chem.* **12**, (1837) 418) im Knallgasgebläse. Ueber die Schmelzung und B. künstlicher Rubine durch Zusatz von Cr_2O_3 vgl. bereits GAUDIN, sowie BÖTTGER (*Ann.* **29**, (1839) 85); MERZ (*Ber.* **11**, (1878) 518). Schmilzt im elektrischen Lichtbogen im Kohletiegel bei 2250° (50 Volt, 25 bis 30 Amp.) und kristallisiert leicht beim Abkühlen; die durch Zugabe von etwas Cr_2O_3 entstehenden Rubine sind schlecht ausgebildet. Erhitzt man höher als auf die genannte Temp. (z. B. mittels 25 Volt und 75 Amp.), so tritt völlige Verflüchtigung ein. MOISSAN (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1035; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 955; *J. B.* **1892**, 689; *Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 136; *J. B.* **1895**, 695). — Beim Erhitzen mit 1200 Amp. und 80 Volt verflüchtigt sich Al_2O_3 in wenigen Minuten und setzt sich, wenn die Verflüchtigung im Kohlerohr vorgenommen wurde, zum Teil untermischt mit metallischem Al und Al_4C_3, an den etwas kälteren Stellen wieder an. MOISSAN (*Compt. rend.* **119**, 935; *J. B.* **1894**, 592; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 803).

Setzt man absolut reines Al_2O_3 im Vakuum dem elektrischen Strom aus, so zeigt es keine rote Phosphoreszenz; setzt man aber nur $^1/_{100000}$ Cr_2O_3 hinzu, so wird dieselbe deutlich und bei $^1/_{1000}$ Cr_2O_3 sehr glänzend. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **103**, 1107; *J. B.* **1886**, 397). Nach BECQUEREL (*Compt. rend.* **103**, 1224; *J. B.* **1886**, 397) dagegen phosphoresziert das Al_2O_3 auch ohne Zusatz von Cr_2O_3, wenn auch viel schwächer, falls es vorher sehr stark erhitzt worden war. Vgl. hierzu auch LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **104**, 330, 478, 554, 824; **105**, 261; **107**, 311, 468, 490; *J. B.* **1887**, 356; **1888**, 598); CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* **42**, 25; *Chem. N.* **55**, 25; *J. B.* **1887**, 357). Phosphoresziert unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen bei mäßig hoher Luftverdünnung karmoisinrot; bei weiterem Evakuieren glüht es plötzlich hell auf und verliert dann die Fähigkeit zu phosphoreszieren, die erst bei noch höherem Vakuum eintritt, doch ist alsdann das Licht blau. JACKSON (*J. Chem. Soc.* **65**, 734; *J. B.* **1894**, 186). Phosphoresziert unter der Einwirkung von Kanalstrahlen nur, wenn nicht völlig rein. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **13**, 622; *C.-B.* **1904**, I, 990); gegen TAFEL (*Ann. Phys.* [4] **11**, 613; *C.-B.* **1903**, II, 542).

c) *Chemisches Verhalten.* — Erhitzt man Al_2O_3 in einer dünnen Röhre von CaO zehn Minuten lang auf dem Knallgasgebläse unter lebhaftem Durchleiten von H, so wird es zu Al reduziert. WARREN (*Chem. N.* **70**, 102; *J. B.* **1894**, 592). — Nimmt, wenn durch schwaches Glühen von $Al(OH)_3$ dargestellt, an feuchter Luft wieder drei Mol. H_2O auf; war bei der Darst. stärker geglüht worden, so nimmt es nur noch zwei, nach dem Glühen vor dem Gebläse noch ein Mol. H_2O auf. CROSS (*J. Chem. Soc.* **35**, 795; *J. B.* **1879**, 179). Vgl. S. 596. — Die Temp., bei welcher Al_2O_3 in Säuren unl. wird, beträgt 850°. LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 300; *J. B.* **1887**, 205). Korund ist in Säuren unl., ebenso das künstliche kristallisierte Al_2O_3. Ein Gemisch von 8 T. konz. H_2SO_4 und 3 T. W. greift jedoch den Korund beim Kochen etwas an und löst ihn beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 210° vollständig. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **81**, (1860) 110); HAMPE vermochte das bei Darst. von Aluminiumborid erhaltene kristallisierte Al_2O_3 selbst durch wochenlanges Kochen mit konz. H_2SO_4 nicht zu lösen. Amorphes, geglühtes Al_2O_3 löst sich langsam beim Erhitzen mit einem Gemisch gleicher Mengen W. und konz. H_2SO_4, BERZELIUS, schneller beim Kochen mit H_2SO_4 von der Verdünnung 8 : 3, MITSCHERLICH; auch löst es sich langsam in sd. HCl.

H. Rose (*Pogg.* **52**, (1841) 595). H_2S reagiert in der Hitze nach: $4Al_2O_3 + 9H_2S = 2(Al_2O_3,Al_2S_3) + 3SO_2 + 9H_2$. Gautier (*Compt. rend.* **143**, 7; *C.-B.* **1906**, II, 586). — Cl bildet bei beginnender Weißglut merkliche Mengen von $AlCl_3$. Weber (*Pogg.* **112**, (1861) 619). Im Dampfe von PCl_5 wird aus amorphem Al_2O_3, schwieriger aus Korund, neben $POCl_3$ — und $AlPO_4$, Daubrée (*Ann. Min.* [4] **19**, (1851) 694) — eine Doppelverbindung von $AlCl_3$ und PCl_3 gebildet. Weber (*Pogg.* **107**, (1859) 375). Glüht man Al_2O_3 mit einem Ueberschuß von NH_4Cl, so verflüchtigt sich Al_2O_3 in Form von $AlCl_3$ bis auf einen Teil, welcher dicht wird und daher der Einw. des NH_4Cl widersteht. Rose (*Pogg.* **74**, (1848) 569). — Im Gemisch mit B wird Al_2O_3 durch Cl bei Dunkelrotglut in $AlCl_3$ verwandelt; ebenso reagieren Br und Jod. Duboin u. Gautier (*Compt. rend.* **129**, 217; *C.-B.* **1899**, II, 470). Beim Glühen im Dampfe von BCl_3 entsteht $AlCl_3$ und Aluminiumborat. Troost u. Hautefeuille. — Mit einem Gemisch von Al_2O_3 und Si liefert HCl kein $SiCl_4$ oder $SiHCl_3$, sondern nur $AlCl_3$. Duboin u. Gautier. $SiCl_4$ liefert $AlCl_3$. Auch $SiFl_4$ wirkt bei Glühhitze schnell ein, Troost u. Hautefeuille, wobei sich Topas bildet. Daubrée. CS_2 gibt bei Hellrotglut Al_2S_3. Frémy. Beim Glühen mit Kohle im Chlorgase entsteht $AlCl_3$ und CO. Oerstedt. Dampfförmiges CCl_4 führt in der Glühhitze in $AlCl_3$ über. L. Meyer u. Wilkens (*Ber.* **20**, (1887) 681); Demarcay (*Compt. rend.* **104**, 111; *J. B.* **1887**, 380); Warren (*Chem. N.* **55**, 192; *J. B.* **1887**, 381); vgl. auch $AlCl_3$. — Ueber die Reduktion durch CaC_2 vgl. Darst. des Al, S. 564. — Das nach 6) dargestellte Al_2O_3 ist indifferent gegen Säuren, auch gegen ein Gemisch von HNO_3 und HFl, ferner gegen höchst konz. Alkalilösungen und gegen Cl bei Rotglut, fast indifferent gegen auf Rotglut erhitztes NaOH oder Na_2CO_3-$NaNO_3$, nur von $KHSO_4$ leicht angreifbar. Hönigschmid. — Al_2O_3 wird bei Weißglut durch Kaliumdampf teils zu grauen, metallglänzenden Teilchen reduziert, teils in Aluminat verwandelt. Davy (*Gilb.* **37**, (1811) 186). — Mg bildet unter Feuererscheinung ein schwarzbraunes Pulver, welches mit W. und Säuren H entwickelt. Parkinson (*J. Chem. Soc.* [2] **5**, 128; *J. B.* **1867**, 194). Beim Erhitzen mit Magnesiumpulver erfolgt lebhafte Feuererscheinung. Gattermann (*Ber.* **22**, 186; *J B.* **1889**, 435). — Löst sich in geschmolzenem Glase in großer Menge auf; beim Erkalten kristallisiert der Ueberschuß wieder aus. Ebell (*Dingl.* **220**, 64, 155; *C.-B.* **1876**, 425). — Beim Glühen mit Na_2SO_4 entweicht SO_3, und zwar um so mehr, je geringer die Menge des Al_2O_3 ist; mit steigendem Zusatz von Al_2O_3 nimmt die Menge des entweichenden SO_3 ab und wenn auf ein Mol. Na_2SO_4 mehr als 126 Mol. Al_2O_3 zugesetzt werden, so entweicht beim Glühen überhaupt kein SO_3 mehr. Mills u. Meanwell (*J. Chem. Soc.* **39**, 533; *J. B.* **1881**, 149).

1.935 g Al gaben 3.645 g Al_2O_3; wird das At.-Gew. des Al zu 27.5 angenommen, so hätten 3.624 g Al_2O_3 entstehen sollen. Tissier (*Compt. rend.* **46**, (1858) 1105).

C. *Aluminiumhydroxyd.* a) *Natürliches.* α) Al_2O_3,H_2O. — Findet sich als *Diaspor* in durchscheinenden, kristallinischen Massen, seltener in rhombischen Kristallen, isomorph mit Manganit und Göthit. D. 3.413; Härte 6.5 bis 7. Verknistert im Glasrohr heftig. Berzelius. Verliert kein W. unterhalb 100°, Mitscherlich, verliert es bei 360° vollständig, Dufrénoy; $^1/_2$% entweicht erst bei Weißglut. Mitscherlich. — Unl. in sd. HCl. Vgl. Dana's Syst., 6. Aufl., S. 246, 1033. — β) $Al_2O_3,2H_2O$. — Dieses Hydrat liegt wahrscheinlich dem *Bauxit* zugrunde. Derselbe enthält durchschnittlich 60% Al_2O_3, 25% Fe_2O_3, 3% SiO_2 und 12% H_2O. Stewart (*Dingl.* **171**, 51; *J. B.* **1863**, 736). HCl nimmt nur Fe_2O_3 auf, mäßig verd. H_2SO_4 und konz. Alkalihydroxyd lösen Al_2O_3. In w. HCl löst er sich langsam. Vgl. auch *Verarbeitung der Aluminiummaterialien*, S. 558. Beim Glühen mit Na_2CO_3 schmilzt der Bauxit nicht, bildet aber durch W. ausziehbares Natriumaluminat. Vgl. Schwarz (*Dingl.* **198**, 156; *Wagners Jahresber.* **1870**, 229); Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1861) 309). — γ) $Al_2O_3,3H_2O$. — Bildet als *Gibbsit* Stalaktiten oder dünne, monokline Kristalle. Härte 2.5 bis 3.5; D. 2.3 bis 2.4; vgl. Dana's Syst. S. 251, 825. Verliert bei 230° eine Spur, bei 280 bis 310° mehr als 2 Mol. H_2O, den Rest vollständig erst bei Weißglut. Löst sich in HCl und verd. H_2SO_4. Mitscherlich.

b) *Synthetisches.* — Das aus Blattaluminium bei mehrstündigem Kochen mit W. entstehende Aluminiumhydroxyd bildet durchscheinende Blättchen, die sich in sd. HCl nicht lösen. WÖHLER (*Ann.* **113**, 249; *J. B.* **1859**, 142). Auch das Hydroxyd, welches aus Aluminiumamalgam in Berührung mit W. entsteht, bildet durchsichtige Blätter; diese entsprechen der Formel $Al_2O_3,3H_2O$ und lösen sich schwierig in Säuren und Alkalien. COSSA (*N. Cimento* [2] **3**, 228; *J. B.* **1870**, 317). Nach ZUNINO (*Gazz. chim. ital.* **30**, I, 194; *C.-B.* **1900**, I, 845) besitzt das Hydroxyd, welches aus schwach amalgamiertem Al an feuchter Luft entsteht (vgl. S. 575) die Zus. $Al_2O_3,5H_2O$; es ist bleigrau, unl. in W., NH_3 und A., löslich in HCl und HNO_3. Seine B. wird außer durch Trockenheit der Luft durch einen elektrischen Strom beeinträchtigt, welcher durch das betreffende Aluminiumstück fließt. ZUNINO. — In wss. H_2O_2 bedeckt sich Al_2O_3 mit Gasblasen und verwandelt sich in $Al_2O_3,3H_2O$. WELTZIEN (*Ann.* **138**, 120; *J. B.* **1866**, 107). — Al_2O_3, welches über einer Spiritusflamme und im Windofen geglüht wurde, erwärmt sich mit W. unter B. eines Hydrats; wurde es im Porzellanofen geglüht, so erwärmt es sich mit W. nicht mehr. H. ROSE (*Pogg.* **74**, (1848) 429). Das so erhaltene Hydroxyd enthält je nach der Stärke des vorhergehenden Erhitzen wechselnde Mengen H_2O. Enthielt das gefällte, auf schwache Rotglut erhitzte Al_2O_3 auf 100 T. Al_2O_3 noch:

2.19 2.56 5.83 T. H_2O,

so enthält das durch Behandeln mit W. und Trocknen bei 160° gebildete Hydroxyd, ebenfalls auf 100. T. Al_2O_3:

7.76 14.45 16.65 T. H_2O,

ber. für Al_2O_3,H_2O auf 100 T. Al_2O_3 17.47 T. H_2O. Erhitzt man gefälltes, dann auf Rotglut erhitztes Aluminiumhydroxyd mit W. auf 240°, so enthält das entstehende Hydroxyd gleichfalls 1 Mol. H_2O (gef. 16.15%, ber. 14.87%). MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **83**, 468; *J. B.* **1861**, 198). — Bildungswärme: $(Al_2,O_3,3H_2O)$: 388.80 Kal.; (Al,O_3,H_3): 296.94 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, 233, 402; **12**, 85, 271; *J. B.* **1875**, 79).

c) *Kristalloides Hydroxyd aus wässriger Lösung.* — 1. Im Gegensatz zu den unter d, γ) erwähnten Hydraten von VAN BEMMELEN erhält man eine Verb., der genau die Formel $Al(OH)_3$ zukommt, beim Fällen des Hydroxydes aus alkalischer Lsg., z. B. durch Einleiten von CO_2. Durch Auswaschen unverändert zu reinigen. VAN BEMMELEN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **7**, 75; *J. B.* **1888**, 281). Dasselbe ist kristallinisch, hygroskopisch, ohne Absorptionsvermögen für Salze (vgl. die kolloidalen Hydroxyde). Verliert das W. in anderer Weise, als diese, entspricht nämlich bei 170° der Formel $Al(OH)_3$; erst nach 20-stündigem Erwärmen auf 200° hat es die Zus. $Al_2O_3,2H_2O$; bei längerem Erhitzen auf 225° entsteht sodann $(Al_2O_3)_2,H_2O$, doch ist dessen B. erst bei 300° vollständig. Bei 320° geht der Wasserverlust noch weiter. Bei gewöhnlicher Temp. unl. in starken Säuren, löst sich aber langsam in sd. HCl. VAN BEMMELEN. Trägt man etwas durch Einleiten von CO_2 in Aluminatlösung gewonnenes Hydroxyd in die Lsg. einer Schmelze von 2 Mol. Na_2O und 1 Mol. Al_2O_3 ein, so bewirkt dies die Zers. dieser Lsg. unter weiterer Abscheidung von Hydroxyd. Gallertartiges oder feinpulveriges Hydroxyd wirken nicht in dieser Weise. BAYER (*Chem. Ztg.* **12**, 1209; *C.-B.* **1888**, 1377). — 2. Mit Al_2O_3 gesättigtes wss. KOH setzt beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß oder an der Luft ein nach dem Auswaschen völlig kaliumfreies Hydroxyd ab, welches aus kleinen Kristallkörnern besteht, die zu Rinden, Warzen oder Knollen vereinigt sind. Es enthält 34.65% oder 3 Mol. H_2O (ber. 34.4%), ist fast unl. in k. H_2SO_4, HCl oder HNO_3, äußerst langsam löslich in sd. HCl, etwas schneller in h. H_2SO_4. v. BONSDORFF (*Pogg.* **27**, (1833) 275; *Berzel. J. B.* **13**, 92). — 3. In Form der Hydrargillitkristalle durch sehr langsames Ausscheiden

bei Erwärmung der ammoniakalischen Lsg. Besser durch Lösen von 25 g Al in 400 ccm H_2O, welche 75 g NaOH enthalten, Erhitzen zum Sieden und langsames Ueberleiten eines Stromes von CO_2 über die Oberfläche der Flüssigkeit. De Schulten (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1427; *J. B.* **1897**, 808; *Bull. soc. franç. minér.* **19**, 157; *C.-B.* **1897**, I, 1218). — 4. Füllt man ein unten mit Diaphragma versehenes Glasrohr mit einer wss. Lsg. von $AlCl_3$ und hängt es in eine Lsg. von Kaliumaluminat, so bilden sich auf der dem Aluminat zugekehrten Seite Kristallkrusten von Aluminiumhydroxyd, die mehrere mm dick sind und die sich zu kleinen, durchscheinenden, doppelbrechenden Körnern zerdrücken lassen. Sie verlieren bei Rotglut W., ohne sich zu verändern oder undurchsichtig zu werden. Becquerel (*Compt. rend.* **79**, 82; *J. B.* **1874**, 132). Verwendet man hierbei $CrCl_3$ und Kaliumaluminat, so erhält man das Hydroxyd in Form von Warzen, Kristallblättern oder harten, doppelbrechenden Säulen, die beim Erhitzen 13.06 %, also 1 Mol. H_2O (ber. 14.87 %) verlieren und durch sd. Säuren zersetzt werden, ohne sich zu lösen. Ersetzt man das $CrCl_3$ durch verd. HCl, so enstehen Blättchen, welche 33.5 % H_2O enthalten. Becquerel (*Compt. rend.* **67**, 1081; *J. B.* **1868**, 90).

d) *Amorphes (kolloides) Hydroxyd, schwerlöslich in Wasser.* α) Durch KOH oder NaOH gefälltes. — 1. $Al_{10}O_{22}H_{14}$ bzw. $10Al(OH)_3-8H_2O$ oder $Al_8O_{18}H_{12}$ bzw. $8Al(OH)_3-6H_2O$. — Man verfährt wie zur Darst. von β), nimmt jedoch 8 bis 10 % mehr KOH als theoretisch zur Fällung nötig wäre und kocht noch eine Zeitlang bei Ggw. des Aluminats. Oder man erhitzt eine 4 bis 5 %ige Lsg. des aus $Al_6O_{14}H_{10}$ dargestellten basischen Chlorids oder Acetats im Schießrohr auf 150°, verdünnt dann stark und fällt mit einem Ueberschuß von KOH. Enthält nach dem Trocknen bei 100° 79.6 bis 80.36 % Al_2O_3, ber. für $Al_{10}O_{22}H_{14}$ 80.2 %, für $Al_8O_{18}H_{12}$ 79.08 % Al_2O_3. Verhält sich in Lsg. verd. Säuren sehr ähnlich $Al_6O_{14}H_{10}$, doch sind die Lsgg. zäher. Schlumberger (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 60).

2. $Al_6O_{14}H_{10}$ bzw. $6Al(OH)_3-4H_2O$. (*Trialuminiumhydroxyd von* Schlumberger). — Man bereitet eine Lsg. von 64 g KOH (das verwendete Präparat enthielt etwa 25 % H_2O) in 150 ccm H_2O und 75 g Aluminiumhydroxyd, welches 60 % Al_2O_3 enthält, verdünnt auf 2 Liter, läßt 24 Stunden stehen und filtriert. Darauf erhitzt man zum Sieden und fügt allmählich eine Lsg. von 180 g Kaliumalaun in 2 Litern H_2O hinzu, bis gerade Neutralität gegen Lackmus erreicht ist. Sodann setzt man noch eine konz. Lsg. von 40 g wasserfreiem Na_2CO_3 hinzu, und kocht eine halbe Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Darauf filtriert man, wäscht gründlich aus und trocknet bei 100°. Die so erhaltenen, durchscheinenden, weißen Stücke enthalten noch SO_3, welches man durch zwölfstündiges Digerieren mit W. und etwas NH_3 entfernt. — Bei 100° getrocknet weiß, durchscheinend, an der Zunge haftend. Sehr hygroskopisch; zieht in gepulvertem Zustande an der Luft in einigen Stunden 10 bis 12 % H_2O an. Löst sich in konz. Säuren sowie in wss. KOH nur in der Hitze; in der Kälte schwillt es damit nur etwas auf. In verd. Säuren (z. B. HCl von 1 %) löst sich das Hydroxyd zu einer kolloidalen Fl., welche allmählich von selbst unter B. basischer Salze erstarrt. Vgl. besonders $Al_6O_{13}H_9Cl,H_2O$. — Enthielt 77.33, 77.29 77.38 % Al_2O_3; ber. 77.27 %. Schlumberger (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 53).

Die Abscheidung des amorphen Hydrates aus alkal. Lsgg. hängt ab von dem Molekularverhältnis von Al_2O_3 zu Alkalioxyd und beginnt bei Natriumaluminat bei dem Verhältnis $Al_2O_3 : 2Na_2O$. Bei niederer Temp. erfolgt sie leichter als bei höherer. Die Abscheidung erfolgt aus Lsgg. von weniger als 1.173 D. nicht immer, bei mehr als 1.530 D. in verminderter Menge. Die Abscheidung wird auf die Existenz zweier verschiedener Hydrate zurückgeführt. Hydroxylgehalt der Lsg. begünstigt die Ueberführung in die unl. Form, welche ein Altersprodukt der löslichen Form darstellt; auch chemische Unterschiede zwischen

beiden Formen lassen sich feststellen, die jedoch nur graduell sind. Die Löslichkeit des älteren Hydrates in NaOH verschiedener Konzentration wächst mit der Zunahme an OH Russ (*Z. anorg. Chem.* **41**, 216; *C.-B.* **1904**, II, 1101).

β) *Durch NH_3 gefälltes.* — Ueberschüssiges NH_3 fällt aus Lsgg. von $Al(NO_3)_3$ oder von $Al_2(SO_4)_3$ gallertartiges Aluminiumhydroxyd. Bei Anwendung von $Al_2(SO_4)_3$ oder von Alaun enthält der Nd. SO_3, Berzelius, wenigstens wenn man das NH_3 zu der Verb. des Al zugibt; verfährt man jedoch umgekehrt, so fällt ein Hydroxyd aus, welches nach dem Auswaschen in Säuren schwerlöslich ist; dasselbe enthält nach dem Trocknen über $CaCl_2$ 34.47 % H_2O, ber. für $Al(OH)_3$ 34.39 %. Krämer (*Arch. Pharm.* [2] **79**, 268; *J. B.* 1854, 335). Wittstein u. Thielau (*Pharm. Viertelj.* **4**, 451; *J. B.* 1855, 353) fanden auch den nach Krämer erhaltenen Nd. SO_3-haltig. Berzelius fällt eisenfreien Alaun in der Hitze durch überschüssiges Alkalikarbonat, digeriert den Nd. einige Zeit damit, um das anfänglich ausfallende basische Sulfat zu zersetzen, löst den ausgewaschenen Nd., welcher noch Alkalikarbonat enthält, in HCl, filtriert und fällt durch NH_3. — Ekmann u. Pettersson (*Atomgew. des Selens, Upsala* **1876**), vermischen die Lsg. von Kaliumalaun mit $BaCl_2$ und fällen aus dem Filtrat mittels NH_3 das Hydroxyd. Dieses wird nach dem Auswaschen in HCl gelöst, wiederum mit NH_3 gefällt und gewaschen, darauf das Verfahren ein drittes Mal wiederholt, wonach der Nd. völlig kaliumfrei ist. — 2. Van Bemmelen (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **7**, 75; *J. B.* 1888, 279) unterscheidet vier Arten von mit NH_3 gefälltem kolloidalen Aluminiumhydroxyd: a'), dargestellt durch Fällen einer sehr verd. Lsg. von $AlCl_3$ mit NH_3, schnelles Waschen und Trocknen an der Luft; dasselbe besaß die Zus. $Al_2O_3,5.5H_2O$. -- a''), dargestellt in gleicher Weise aus konzentrierterer Lsg., langes Auswaschen und Trocknen an der Luft. — b), durch 24-stündiges Kochen von a'') mit viel W. — c), durch sechsmonatliches Liegenlassen von a'') unter W. und späteres Trocknen an der Luft. — Nach völligem Trocknen an der Luft entsprach a') der Formel: $Al_2O_3,4.3H_2O$; a'') besaß die Zus. $Al_2O_3,4.45H_2O$; b) sowie c) hatten die Zus. $Al_2O_3,4.4H_2O$. Trotz dieser sehr ähnlichen Zus. verhielten sich die vier Körper beim Liegen in mit Wasserdampf gesättigter Luft verschieden, ebenso beim Trocknen bei 100° oder über H_2SO_4; auch bei 140° und 300° war der Wasserverlust der vier Körper ein verschiedener, jedoch so, daß sie alle, von 250° bis 300° getrocknet, der Zus. Al_2O_3,H_2O entsprachen. Die Gallerte c) entsprach nach halbjährigem Liegen unter W. (nach dem Erhitzen auf 100°) etwa der Formel $Al_2O_3,3H_2O$. Die Gallerte b) zeigte folgenden Wassergehalt:

Stehen über H_2SO_4:	1 Tag	9 Tage.	Trocknen bei 100°:	1 Stunde	6 Stunden
Mol. H_2O:	1.99	1.6		1.85	1.4

Erhitzte man sie länger als sechs Stunden auf 100°, so blieb der Wassergehalt unverändert. — Je mehr W. die Kolloide durch Erhitzen verloren hatten, um so schwieriger waren sie in HNO_3 oder HCl löslich; auch langes Liegen unter W. (c) hatte die gleiche Wrkg. Auch das Absorptions- und Zurückhaltungsvermögen für W. nimmt mit der Dauer des Trocknens ab; die Kolloide a') und a'') nahmen beim Trocknen bei 100° bis zur Zus. Al_2O_3 2.3 bzw. $Al_2O_3,1.8H_2O$ in einer feuchten Atmosphäre die ursprüngliche Menge W. wieder auf, aber beim Trocknen über H_2SO_4 gab nunmehr das erstere 1.4, das letztere 2.6 Mol. H_2O ab. Wurde a') bei 300° bis zur Zus. $Al_2O_3,0.9H_2O$ entwässert, so nahm es in einer feuchten Atmosphäre nur die Zus. $Al_2O_3,3.3H_2O$ an und ergab über Schwefelsäure $Al_2O_3,1.3H_2O$. Diese Körper absorbieren nicht nur in frisch gefälltem Zustande, sondern auch nach dem Trocknen Säuren, Basen und Salze aus Lsgg., welche damit geschüttelt werden; so nahmen 100 Mol. der getrockneten Substanz beim Schütteln mit 10 %iger Lsg. von K_2SO_4 2.5 Mol. K_2SO_4 auf. — Ueber Eigenschaften von gelatinösem Hydroxyd vgl. auch van Bemmelen (*Z. anorg. Chem.* **18**, 98; *C.-B.* **1898**,

II, 1161). — 3. Läßt man mit NH_3 gefälltes Hydroxyd etwa drei Monate unter W. stehen, so entspricht es der Zus. $Al(OH)_3$; es löst sich dann in HCl, HNO_3, Essigsäure und Alkali ebenso schwer, wie geglühtes Al_2O_3, dagegen ist es ll. in konz. H_2SO_4. Es bildet mit $AlCl_3$ kein Oxychlorid. Die Lsg. gewisser Oxychloride gerinnt bei Zusatz von konz. H_2SO_4 oder gewisser Salze unter B. des gleichen Hydroxydes. TOMMASI (*Rev. gén. Chim. pure et appl.* [7] 8, 246; *C.-B.* **1905**, II, 605).

γ) *Durch NH_4Cl gefälltes.* — Fällt man eine Lsg. eines Aluminiumsalzes mit überschüssigem NH_3, so bleiben zwar merkliche, aber doch sehr geringe Mengen von $Al(OH)_3$ in Lsg. Zersetzt man jedoch eine Lsg. von $KAlO_2$ mit der zur völligen Ausfällung gerade hinreichenden Menge von NH_4Cl, so geht das ausgeschiedene $Al(OH)_3$ wieder vollständig in Lsg., wenn man ohne zu filtrieren einen großen Ueberschuß von NH_3 zusetzt. Durch Filtrieren und Auswaschen verliert es diese Eigenschaft, so daß es vielleicht eine besondere, in NH_3 l. Modifikation des $Al(OH)_3$ darstellt. Daß $Al(OH)_3$ sich u. U. wirklich in NH_3 lösen kann, ergibt sich aus folgendem: Man löst frisch gefälltes $Al(OH)_3$ in einer h. Lsg. von $Ba(OH)_2$, setzt das gleiche Vol. ziemlich konz. NH_3 hinzu und tröpfelt die so erhaltene Lsg. in eine solche von soviel $(NH_4)_2SO_4$, daß sämtliches Ba gerade ausgefällt wird. Die filtrierte Lsg. ist vollkommen klar; sie giebt auf Zusatz von Säuren beträchtliche Mengen von $Al(OH)_3$ (0.1 g auf 50 ccm) und hinterläßt dasselbe nach dem Eindampfen als weiße, hornartige Masse. RENZ (*Ber.* 36, (1903) 2751).

δ) *Verschiedenes.* — Die Fällung aus Alaunlösung durch Na_2CO_3 vollzieht sich in der Weise, daß die Lsg. bis zum Zusatz von 3/5 Mol. Na_2CO_3 auf 1 Mol. $Al_2(SO_4)_3$ klar bleibt; sind 3/2 Mol. Na_2CO_3 zugesetzt, so ist etwa die Hälfte des $Al_2(OH)_3$ ausgefallen, nach Zusatz von 12/5 Mol. die Gesamtmenge. Die erste Hälfte scheidet sich proportional der zugesetzten Menge von Na_2CO_3 aus, die letzte erfordert stets wachsende Mengen. MILLS u. BARR (*J. Chem. Soc.* 41, 341; *J. B.* **1882**, 278). — SCHLUMBERGER (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 48) vermochte durch Fällen von Salzen des Al mit Alkalien keine Verb. von der genauen Zus. $Al(OH)_3$ darzustellen. Die Ndd. enthielten immer noch z. T. den sauren Bestandteil des Salzes, oder waren, wenn man dies durch Anwendung genügend großer Mengen von Alkali verhinderte, wasserärmer und in HCl von 15 % nur teilweise löslich, während sich der unl. Teil zwar in HCl von 1 % auflöste, jedoch zu einer kolloidalen Lsg., welche durch H_2SO_4 gefällt wurde. Bemerkenswert ist hierbei, daß das aus Alaun oder $Al_2(SO_4)_3$ gefällte Hydroxyd viel schwieriger als das aus $AlCl_3$ oder $Al(NO_3)_3$ erhaltene den sauren Bestandteil gänzlich verliert. — H_2S fällt aus der alkal. Lsg. $Al(OH)_3$, welches sich weder beim Verdünnen noch beim Erwärmen bis zum Kochen, wohl aber bei längerem Kochen wieder löst. LÖSEKANN (*Ber.* 12, 56; *J. B.* **1879**, 1044). — Durch Erhitzen von $Al(NO_3)_3,9H_2O$ auf 140° soll nach SCHLÖSING ein Hydrat der Formel $Al_2O_3,3H_2O$ entstehen.

ε) *Eigenschaften.* — Vgl. auch die einzelnen Hydrate. — Bildet nach dem Trocknen bald eine weiße, zerreibliche, bald eine durchscheinende, hornartige M., die stark an der Zunge haftet und mit W. einen zähen Teig bildet. Das aus alkal. Lsg. durch NH_4Cl gefällte ist milchweiß, weniger durchscheinend als das durch NH_3 gefällte, und mit h. W. leicht auszuwaschen. LÖWE (*Z. Chem.* 3, 247; *J. B.* **1860**, 132). — Das durch NH_3 gefällte, harte, hornartige Hydroxyd enthält lufttrocken 45.93 % H_2O (ber. für 5 Mol. 46.67 %); über H_2SO_4 oder bei 100° getrocknet enthält es 29.5 %, bei 145° 23.5, bei 200° 19.8 und bei 300° 15 % H_2O (ber. für 1 Mol. 14.87 %); bestimmte Anzeichen für die Existenz von Hydraten mit 3 und 2 Mol. H_2O werden beim Trocknen nicht erhalten. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* [2] 15, (1877) 396). Das durch NH_3 gefällte Hydrat enthält 35 % H_2O, BERZELIUS, nach dem Trocknen bei 100° 35.50 % oder 3 Mol. (ber. 34.39 %). Hiervon entweicht ein Teil bei 130°, ein größerer zwischen 150 und 280°, so daß bei letzterer Temp. 2 Mol. H_2O fortgegangen sind, der Rest entweicht erst bei heller Rotglut vollständig. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* 83, (1861) 455). Acht Proz. des absorbierten H_2O sind fester gebunden als das W. der 84 %igen H_2SO_4. MÜLLER-ERZBACH (*Wied. Ann.* 25, 357; *J. B.* **1885**, 74). — Kocht man das gefällte, feuchte Hydrat zwanzig Stunden mit W., wobei es in Säuren und Alkalien unl.

wird, so enthält es 26.6% H_2O (ber. für 2 Mol. 25.9%). Péan de St. Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 57; *J. B.* 1855, 404); Tommasi (*Compt. rend.* 91, 231; *J. B.* 1880, 287). Erhitzt man das feuchte Hydrat mit W. auf 260 bis 300° und trocknet es (bei 100°?, Kraut), so enthält es 17.78 bis 18% H_2O. Mitscherlich. — Das mittels NH_4Cl aus alkal. Lsg. gefällte enthält nach dem Trocknen bei 100° 25.94 oder 2 Mol. H_2O (ber. 25.9%), welches erst nach starkem Glühen völlig entweicht. Löwe. — Der Wassergehalt ist verschieden mit der Fällungstemperatur und mit der Anwendung von Aluminaten oder neutralen Salzen; auch die Hygroskopicität wechselt hiermit. Allen (*Chem. N.* 82, 75; *C.-B.* 1900, II, 621). — Die Entwässerung des Hydroxydes gelingt besonders leicht, wenn man das zu calcinierende Prod. mit soviel HFl oder einer Lsg. von $AlFl_3$ anfeuchtet, daß es 1% Fl enthält. Comp. de prod. chim. d'Alais et Camargue (*D. R.-P.* 165612 (1905); *C.-B.* 1906, I, 421).

Aus Lsgg. von Ammonium- oder Kaliumsulfat oder -karbonat und aus solchen von KNO_3 nimmt Aluminiumhydroxyd sowohl einen T. des elektronegativen wie des elektropositiven Bestandteils auf; aus $(NH_4)_2SO_4$ absorbiert es auf zehn Mol. NH_3 14.1 Mol. SO_3, wobei die Lsg. alkal. Rk. annimmt. Warrington (*J. Chem. Soc.* [2] 6, 1; *J. prakt. Chem.* 104, (1868) 316). Das Mitreißen zweiwertiger Basen bei der Fällung ist nicht auf B. chemischer Verbb., sondern nur auf Adsorption zurückzuführen. Strömholm (*Ark. Kem. Min.* 2, Heft 2, Nr. 9, 1; *C.-B.* 1906, I, 1221).

Gegen Säuren zeigt das Aluminiumhydroxyd je nach Art der Darst. ein sehr verschiedenes Verhalten; vgl. die einzelnen Hydrate. In der Kälte gefälltes und gewaschenes frisches Hydroxyd löst sich leicht, unter W. aufbewahrtes wird in einigen Tagen in Säuren schwerlöslich. Philips (*Chem. Gaz.* 1848, 349; *J. B.* 1847 u. 1848, 398). Durch Aufschluß mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyd oder mit Alkalibisulfat wird Aluminiumhydroxyd jeder Art (ebenso wie Oxyd) in wasserlösliche Form übergeführt. Unter gewissen Umständen löst sich das Hydroxyd auch in geschmolzenem $BaCl_2$. Mc. Neil (*J. Am. Chem. Soc.* 28, 590; *C.-B.* 1906, II, 68). — Unl. in wss. NH_3. Curtius u. Rissom (*J. prakt. Chem.* [2] 58, (1898) 297). Gänzlich indifferent gegen CO_2. Raikow (*Chem. Ztg.* 31, 55; *C.-B.* 1907, I, 695). 100 ccm bei gewöhnlichem Druck mit CO_2 gesättigtes W. lösen nur 0.001 g Al_2O_3; vgl. dagegen bei $Be(OH)_2$, S. 528. Sestini (*Gazz. chim. ital.* 20, 313; *J. B.* 1890, 545). — In NH_3 ist es im allgemeinen unl.; vgl. jedoch oben, γ). Entgegen früheren Angaben soll sich nach Lecoq de Boisbaudran (*Bull. soc. chim.* [2] 26, (1876) 436) Aluminiumhydroxyd bei Abwesenheit von Ammoniumverbindungen reichlich in wss. NH_3 lösen. 18752 T. wss. NH_3 von 4% lösen 1 T. Al_2O_3, NH_4Cl hebt die Löslichkeit fast ganz auf. Hanamann (*Pharm. Viertelj.* 12, 527; *J. B.* 1863, 193). — Konz. Ammoniumkarbonat löst bei mehrtägigem Digerieren Aluminiumhydroxyd nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von $Be(OH)_2$; sd. Lsg. von NH_4Cl löst nicht. Weeren (*Pogg.* 92, (1854) 97). — Löst sich in Aminen der Fettreihe. Müller-Jacobs (*Dingl.* 252, 219; *J. B.* 1884, 1841). Löst sich leicht in Methylamin, Aethylamin, Dimethylamin und Diäthylamin; wird aus der Lsg. in Methylamin weder durch NH_3 noch durch NH_4Cl, wohl aber durch Säuren gefällt. Renz. — H_2O_2 in 2%iger [neutraler? Ephr.] Lsg. wirkt beim Kochen lösend auf $Al(OH)_3$; verdunstet man die so entstandene Fl., so wird sie dickflüssig und hinterläßt schließlich weiße, strahlig gruppierte Kristalle, sll. in k. W., mit Ammoniumkarbonat CO_2 und $Al(OH)_3$ ergebend, sehr sauer reagierend. Cammerer (*Chem. Ztg.* 1891, 957; *J. B.* 1891, 552). — Die D. des amorphen Hydrates ist am größten, wenn dasselbe aus basischem Karbonat gefällt war; diejenige des kristallisierten ist jedoch noch höher. Allen. — Bei Ggw. eines großen Ueberschusses normalen Alkalitartrates zeigt das $Al(OH)_3$ gegen Phenolphtalein weder saure noch basische Eigenschaften, besonders in der Kälte; man kann daher Säuren bei Ggw. von $Al(OH)_3$ titrieren, wenn man auf 1 T. $Al(OH)_3$ etwa 100 bis 200 T. $K_2H_4C_4O_6$ zusetzt. Heidenhein (*Chem. Ztg.* 14, *Rep.* 249; *C.-B.* 1890, II, 607). Reagiert gegen Jodeosin sauer. Mylius u. Förster (*Ber.* 24, (1891) 1482). Vgl. auch unten bei den löslichen Hydraten. — Ueber $Al(OH)_3$ als Chlorüberträger vgl. Willgerodt (*J. prakt. Chem.* [2] 34, 264; *J. B.* 1886, 505).

e) *Kolloides, wasserlösliches Hydroxyd.* — *α*) Eine Lsg. von $AlCl_3$ nimmt aufgeschlämmtes $Al(OH)_3$ in großer Menge auf, ohne daß eine bestimmte Grenze der Aufnahmefähigkeit angegeben werden kann. Diese Lsg., welche opalisiert und im auffallenden Lichte milchweiß ist, gibt auch bei langem Stehen bei 61.3° keinen sichtbaren Nd. Schütteln mit feingemahlenem $BaSO_4$ bewirkt allmähliche Ausfällung, doch bleibt immer noch ein Ueberschuß von $Al(OH)_3$ in Lsg. In diesen Lsgg. ist das $Al(OH)_3$ nur zum geringen Teil chemisch gebunden, es befindet sich der Hauptsache nach kolloidal in Lsg. FISCHER (*Z. anorg. Chem.* **40**, 39; *C.-B.* **1904**, II, 402). — Dialysiert man eine solche Lsg., welche auf 48 T. HCl 52 T. Al_2O_3 (also auf 6 Mol. HCl etwa 2.5 Mol. Al_2O_3) enthält, so verbleibt im Dialysator innerhalb etwa 25 Tagen eine Lsg. von Hydroxyd, welche fast frei von HCl ist. Ebenso verhält sich eine Lsg. von Aluminiumhydroxyd in Aluminiumacetat. GRAHAM (*Ann.* **121**, 41; *J. B.* **1861**, 74). Durch Dialyse einer Lsg. von $Al(NO_3)_3$ vermag man nur eine sehr verd. kolloidale Lsg. von $Al(OH)_3$ darzustellen. BILTZ (*Ber.* **35**, (1903) 4431). — Eine wasserklare Lsg. von 0.038 % zeigt im Ultramikroskop einen sehr schwachen Lichtkegel, sehr wenige Teilchen. BILTZ u. GEIBEL (*Nachr. Ges. Wiss. Götting.* **1906**, 141; *C.-B.* **1906**, II, 851). Die Gefrierpunktserniedrigung durch kolloidales $Al(OH)_3$ gab Werte, welche Mol.-Gewichten von 409.6 bis 1073 entsprechen. GLADSTONE u. HIBBERT (*Phil. Mag.* [5] 28, 38; *J. B.* **1889**, 138). Das kolloidale $Al(OH)_3$ wandert unter dem Einfluß des elektrischen Stromes zur Kathode, ist also ein „positives Hydrosol". BILTZ (*Ber.* **37**, (1904) 1095). — Die Lsg. wird durch sehr geringe Mengen der verschiedensten Salze, namentlich durch K_2SO_4, durch kleine Mengen Säuren, durch Gummi, Karamel koaguliert, ebenso von selbst bei mehrtägigem Aufbewahren, wobei sich gallertartiges, in Säuren ll. Hydroxyd abscheidet. GRAHAM. Auch saure, verd. Lsgg. von $Al(OH)_3$ werden auf Zusatz von etwas H_2SO_4 koaguliert, und zwar werden Lsgg. von solchem Hydroxyd, welches längere Zeit unter NH_3 gestanden hatte, in stärkerem Maße koaguliert als Lsgg. von frisch bereitetem Hydroxyd. SCHNEIDER (*Ber.* **23**, (1890) 1353). — Enthält die wss. Lsg. nur 0.5 % $Al(OH)_3$, so kann sie ohne Veränderung gekocht werden, gerinnt aber plötzlich, wenn man sie auf die Hälfte ihres Vol. eingeengt hat; sie gerinnt auf rotem Lackmuspapier, bildet aber darauf einen schwachen, blauen Ring. Durch A. oder Zucker wird sie nicht gefällt. Sie wirkt als Beizmittel wie gewöhnliche Thonerde. GRAHAM.

β) *Sog. lösliche Metathonerde* (CRUM). — Eine durch doppelte Umsetzung von wss. $Al_2(SO_4)_3$ mit $Pb(CH_3CO_2)_2$ dargestellte Lsg. von $Al(CH_3CO_2)_3$, welche 4 bis 5 % Al_2O_3 enthält, scheidet beim Erwärmen oder bei mehrtägigem Stehen in der Kälte Krusten oder ein weißes unl. Pulver aus, welches die Zus. $Al(OH)(CH_3CO_2)_2,0.5H_2O$ besitzt. Verdampft man die gleiche Lsg. schnell bei niedriger Temp., so hinterläßt sie ein in W. leicht und vollständig l. Salz, welches die Zus. $Al(OH)(CH_3CO_2)_2,1.5H_2O$ besitzt, sich also von dem vorigen nur durch seinen Wassergehalt unterscheidet. Kocht man nun das unl. Acetat eine bis zwei Stunden mit 200 T. H_2O, so löst es sich auf und diese Lsg. verhält sich ebenso wie die hinreichend verd. Lsg. des l. Acetats. Bei genügend langem Kochen wird nämlich sämtliche Essigsäure in Freiheit gesetzt und es hinterbleibt eine Lsg. von freier „Metathonerde". CRUM (*Ann.* **89**, 156; *J. B.* **1853**, 347). — Zur Darst. verdünnt man so weit, daß die Lsg. nicht mehr als 1 T. Al_2O_3 auf 200 T. H_2O enthält und erhitzt im verschlossenen Gefäß zehn Tage lang in sd. W., oder so lange, bis die Lsg. den Alaungeschmack verloren und reinen Essigsäuregeschmack angenommen hat. Hierauf verdünnt man mit dem gleichen Vol. H_2O und kocht in einem flachen, offenen Gefäße unter Ersatz des verdunstenden W. bis die Essigsäure vollständig ver-

trieben und die Lsg. neutral geworden ist. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Trocknen bei 100° hinterbleibt ein Rückstand, welcher 25.67% H_2O enthält; ber. für $Al_2O_3,2H_2O$ 25.94%. CRUM. Es ist nicht angegeben, ob dieser Rückstand seine Wasserlöslichkeit bewahrt hat. — Das gleiche Prod. erhält man folgendermaßen: Man zersetzt 1 Mol. $Al_2(SO_4)_3$ (50 g kristallisiertes Sulfat in 1 Liter W.) mit 2 Mol. (41 g kristallisiert) Baryumacetat und 1 Mol. (24 g kristallisiert) $Ba(OH)_2$, filtriert, verdünnt so weit, daß auf 5 T. Al_2O_3 1000 T. Fl. kommen und erhitzt 24 Stunden zum Sieden oder man verdünnt nur soweit, daß auf 18.5 T. Al_2O_3 1000 T. W. kommen und erhitzt einige Stunden unter Druck auf 150°. SCHLUMBERGER (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 62). — Eine Lsg. von „Metathonerde" wird ferner aus dem durch Erhitzen veränderten Aluminiumacetat auch durch Dialyse erhalten; nach 33 Tagen enthält die im Dialysator verbleibende Fl. auf 16 T. Al_2O_3 nur noch 1 T. Essigsäure. GRAHAM. — Die nach CRUM dargestellte Lsg. enthält ein T. Al_2O_3 auf 400 T. H_2O. Sie ist geschmacklos, gerinnt aber im Munde infolge der Wrkg. des Speichels; sie ist völlig klar, nimmt beim Einengen gummiartige Konsistenz an, welche bei Zusatz von Essigsäure wieder verschwindet. Freie H_2SO_4, Na_2SO_4, $CaSO_4$ oder $MgSO_4$ verwandeln die Lsg. der Metathonerde in eine feste, durchsichtige Gallerte, wenn sie in verd. wss. Lsg. zugegeben werden; beim Abpressen fällt die Gallerte zusammen; sämtliche zugesetzte H_2SO_4, freie wie gebundene, findet sich von ihr resorbiert. Es genügt hierbei eine Lsg. von 1 T. H_2SO_4 in 1000 T. W., um 8000 T. obiger Lsg. zu koagulieren. Auch Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, sowie viele andere organische Säuren, ferner Chromsäure und H_2MoO_4 bewirken Gerinnung, während Essigsäure, Ameisensäure, Borsäure nur bei großer Konzentration wirken; HCl und HNO_3 sind 600 mal weniger wirksam als SO_3. NH_3, NaOH, KOH bewirken Gerinnung, eine 0.1%ige Lsg. bewirkt noch im neunfachen Vol. der Metathonerdelösung Koagulation; die Mischung reagiert schwach alkal. und wird durch Neutralisation mit HCl oder CH_3CO_2H wieder flüssig. Nitrate, Chloride und Acetate koagulieren sehr schwierig; die durch Zugabe großer Mengen von CH_3CO_2Na oder $(CH_3CO_2)_2Ca$ sich bildende Gallerte ist, wenn man sie auspreßt, in reinem W. wieder löslich. B. einer durchsichtigen Gallerte, nicht aber eines Lackes bewirken die Dekokte von Quercitronrinde, Campeche- und Brasilholz; daher kann Metathonerde nicht als Beize dienen. Sd. wss. KOH, konz. HCl oder H_2SO_4 lösen die gefällte Gallerte beim Kochen zu Verbb. des gewöhnlichen Al_2O_3. CRUM. — Die nach GRAHAM bereitete Lsg. ist geschmacklos, ganz neutral, wirkt nicht als Beize und scheidet beim Koagulieren eine Gallerte ab, welche in überschüssiger S. unl. ist. GRAHAM. — Nach SCHLUMBERGER dargestellt ist die Lsg. sirupös, opalisierend, nicht filtrierbar und sehr ähnlich dem zu dem Hydroxyd $Al_{10}O_{22}H_{14}$ gehörigen Acetat, so daß es vielleicht mit diesem identisch ist; in der Tat ließ sich die Essigsäure nicht vollständig entfernen. Durch KOH sowie durch H_2SO_4 wird aus der Lsg. ein Hydroxyd gefällt; das durch NH_3 gefällte Hydroxyd enthält nach dem Trocknen bei 100° 79.57% Al_2O_3. SCHUMBERGER.

Aluminium und Stickstoff.

A. *Aluminiumnitrid.* AlN. a) *Darstellung.* — 1. Erhitzt man silicium- und eisenhaltiges Al zwei Stunden in N zu starkem Glühen, so nimmt es 3% an Gewicht zu, wobei es oberflächlich weiß, im Innern bräunlich anläuft und dann beim Schmelzen mit KOH

Ammoniak entwickelt. BRIEGLEB u. GEUTHER (*Ann.* **123**, 238; *J. B.* **1862**, 105). Nitrid entsteht auch, wenn man Al in einem Strome von O verbrennt und während des Verbrennens den O durch N ersetzt. ZENGHELIS (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 287). — 2. Entsteht beim Erhitzen von Aluminiumelektroden durch den elektrischen Strom in einer Atmosphäre von Stickstoff. ARONS (*Naturw. Rundschau* **14**, 453; *C.-B.* **1899**, II, 643). — 3. Erhitzt man Al in einem Kohlentiegel auf heftigste Weißglut, so zeigen sich daran einige gelbe Flecke, welche von AlN herrühren. In etwas besserer Ausbeute entsteht dieses, wenn man Al in trockenes Na_2CO_3 einbettet und dann in einem Kohle- oder Kalktiegel vier bis fünf Stunden erhitzt; der Tiegel ist mit Ruß zu umgeben und in einen Graphittiegel einzusetzen. Hierbei oxydiert sich ein Teil des Al auf Kosten des Na_2CO_3 zu Al_2O_3; das Na des Na_2CO_3 verdampft, und der darin enthaltene C findet sich in verschiedenen Modifikationen dem Rückstande beigemengt. Dieser Rückstand zeigt außerdem auf der Oberfläche und in seinen Hohlräumen kleine, gelbe, kristallinische Partikeln, sowie amorphe, gelbe Krusten, welche erst während der Behandlung mit wss. HCl sichtbar werden. Man gewinnt das AlN, indem man die reinsten Teile des Regulus mit sehr verd. wss. HCl bis zur Auflösung der Hauptmenge des Metalls behandelt und den Rückstand mit Hilfe der Lupe ausliest. MALLET (*Chem. N.* **33**, 238; *Ann.* **186**, 155; *J. B.* **1876**, 238). — 4. Erhitzt man Aluminiumpulver mit gelöschtem, trockenem Kalk an der Luft, so wird N aufgenommen. FRANK (*Chem. Ztg.* **21**, 263; *J. B.* **1897**, 808). — 5. Beim Ueberleiten von NH_3 über Aluminiumpulver absorbiert dieses bei 700°, der hierfür günstigsten Temp., 1.8 % Stickstoff. WHITE u. KIRSCHBRAUN (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1343). — 6. Ein Gemisch von feinem Aluminiumpulver und CaC_2 zeigt beim Erhitzen auf dem Gebläse zuerst eine bläuliche Flamme und erglüht dann sehr energisch. Das hinterbleibende graugelbe bis grauweiße Pulver entwickelt mit sd. W. langsam, mit Alkalien schnell NH_3. Sein Gehalt an N hängt von dem angewandten Mischungsverhältnis ab. FRANK. — 7. Aluminiumstickstoffverbindungen entstehen in sehr guter Ausbeute, wenn man über pulverisiertes Al_4C_3 bei höherer Temp. N leitet. Die Rk. wird erleichtert, wenn man einerseits dem Al_4C_3 Kohle als Verdünnungsmittel beimischt, andererseits dem N geringe Mengen von HCl oder SO_2 zugibt. Der Verlauf der Rk. ist stark exothermisch, bei Vornahme der Rk. im Gebläsefeuer beobachtet man, besonders bei unverdünntem Al_4C_3 starkes Erglühen. Die Rk. ist innerhalb weniger Minuten beendet. SERPEK (*D. R.-P.* 181991 (1905); 181992 (1906); *C.-B.* **1907**, I, 1520; *D. R.-P.* 183702 (1905); *C.-B.* **1907**, II, 651). — 8. Man erhitzt 32 g Aluminiumbronze mit 1.5 g Ruß (zur Auflockerung) im bedeckten Tiegel am Gebläse zu lebhaftem Glühen und öffnet dann den Deckel. Unter glänzender Lichterscheinung vollzieht sich dann die Rk. ohne weitere Wärmezufuhr durch die ganze Masse. Unter einer oberflächlichen Schicht von Al_2O_3 findet man nach dem Erkalten blaugraue, kristallinische Massen, welche mit Nädelchen von Al_2O_3 und Kugeln von Al_4C_3 durchsetzt sind. Sie enthalten bis 26.7 % N, entsprechend 78.2 % AlN, sowie etwa 12.5 % unverändertes Al. FICHTER (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 322). — 9. *Reindarstellung.* Entfettete Aluminiumbronze wird im Nickelrohr in einem Strom von N auf 720 bis 740° erhitzt. Unter Aufleuchten und Steigerung der Temp. wird der N sehr schnell absorbiert, ohne daß das Al schmilzt. Nach dem Pulvern der Reaktionsmasse ist das Verfahren zu wiederholen, da das Nitrid zusammenbackt und Metall einschließt. FICHTER.

b) *Eigenschaften.* — Nach 2) grauschwarz, unl. in W., entwickelt mit KOH Ammoniak. ARONS. Nach 3) amorphe, blaßgelbe M. oder honiggelbe, durchsichtige Kristalle, scharf und glänzend, jedoch von höchstens 0.2 mm Durchmesser, anscheinend kurze, rhombische Prismen mit zweiflächigen Enden; Neigung der Endflächen zu den Seitenkanten etwa 120°. — Wird beim Erhitzen an der Luft langsam schmutzig grau und hinterläßt Al_2O_3, das aber nach zweistündigem Erhitzen an der Luft noch nicht frei von

N ist. Wird an feuchter Luft allmählich schwefelgelb, undurchsichtig, und zerfällt im Laufe von acht bis vierzehn Tagen unter Freiwerden von NH_3 zu $Al(OH)_3$. — Kaltes und h. W. greifen nicht sogleich an, schmelzendes KOH entwickelt NH_3 und bildet Aluminat, wss. Alkalien und Säuren zersetzen besonders in konz. Form. MALLET. — Nach 7) dargestellt bläulich und ziemlich hart; riecht an feuchter Luft nach NH_3 und gibt beim Kochen mit W. fast den gesamten N als NH_3 ab; es ist frei von Carbid. SERPEK. — Nach 8) bläulichgraues, amorphes Pulver. Bildungswärme positiv. Riecht an feuchter Luft nach NH_3, zersetzt sich mit W. auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 135° nur zu etwa zwei Dritteln, vollständig dagegen mit Alkalilösung, stürmisch beim Schmelzen mit KOH. Beim Erhitzen in O erfolgt unter Erglühen B. von Al_2O_3 und Stickstoff. FICHTER.

	Berechnet von FICHTER.	MALLET. 1.	MALLET. 2.	FICHTER.
Al	65.92	67.9	68.27	64.54
N	34.08	32.1	31.73	33.13
AlN	100.00	100.0	100.00	97.67

Die Analysen von MALLET nach Abzug von Al_2O_3 und C auf 100% berechnet; 1) reinere, 2) weniger reine Substanz. Das Prod. von FICHTER enthielt noch 0.48% Si und 0.93% Fe, aus der Aluminiumbronze stammend.

B. *Aluminiumnitrat.* a) $Al_6O_{14}H_{10},HNO_3$. *Nitrat des sog. Trialuminiumhydroxyds.* — Man löst 1 T. $Al_6O_{14}H_{10}$ in 9.22 T. HNO_3 von 1%; die Eigenschaften der Lsg. entsprechen vollkommen denjenigen des entsprechenden Chlorids (vgl. S. 622). Beim Eindampfen zur Trockne hinterbleibt eine gummiartige, farblose, durchsichtige M., löslich in Wasser. Enthält bei 100° getrocknet 66.86% Al_2O_3, ber. 66.66%. SCHLUMBERGER (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 59).

b) $Al(NO_3)_3,9H_2O$. — Kristallisiert aus der sauren Lsg. von $Al(OH)_3$ in HNO_3 in rhombischen Tafeln, SALM-HORSTMAR (*J. prakt. Chem.* **49**, 208; *J. B.* **1850**, 301), oder schiefen rhombischen Prismen. ORDWAY (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 9, 30; *Ann.* **76**, 247; *J. B.* **1850**, 301). Dimorph. I. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.1340 : 1 : 1.9191; β = 131°36. Kombination von m{110}, c{001}, q{011}, i{11$\bar{2}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *80°36'; (110) : (001) = *59°35'; (011) : (01$\bar{1}$) = *69°45'; (110 : 011) = 34°54'; ($\bar{1}$12) : (001) = 65°24'; ($\bar{1}$12) : (011) = 37°6'. SORET (*Z. Kryst.* Ref. **14**, 412). II. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.8925 : 1 : 1.0202. Tafeln nach c{001}, mit b{010}, m{110}, o{111}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *83°30'; (111) : (001) = *56°62'; vollkommen spaltbar nach c. EAKLE (*Z. Kryst.* **26**, (1896) 585). GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 133). — Beim Abdampfen der Lsg. hinterbleibt gewöhnlich eine gummiartige M.; auch die bereits gebildeten Kristalle werden nach wiederholtem Lösen und Verdampfen nicht deutlich wieder erhalten. SALM-HORSTMAR. Bei 36-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade verlieren die Kristalle die Hälfte ihres Gewichtes und hinterlassen die l. Verb. $Al(NO_3)_3,1.5H_2O$ (ber. 38.85%). ORDWAY (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **26**, (1858) 203). Erhitzt man die Kristalle bis zum Auftreten roter Dämpfe und löst dann den Rückstand in h. Salpetersäuremonohydrat, so kristallisieren beim Erkalten kleine, weiße Nadeln, welche 85.36% $Al(NO_3)_3$ und 14.64% H_2O enthalten. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, 320; *Compt. rend.* **89**, 576, 641; *J. B.* **1879**, 222). Bei der Einw. von HNO_3, D. 1.35, auf Aluminiumdrehspäne bildet sich jedoch das gewöhnliche Hydrat und zwar scheidet es sich hierbei in fester Form aus. STILLMANN (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 711; *J. B.* **1897**, 806). — Beim Erhitzen auf 140° hinterbleibt salpetersäurefreies $Al_2O_3,6H_2O$. SCHLÖSING (GRANDEAU, *Traité d'Analyse, Paris* **1877**, 105), bei 200 bis 250° hinterbleibt körnige „Thonerde". DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, (1853). — Die Kristalle zerfließen an feuchter Luft, sie sind ll. in W., HNO_3 und Alkohol. L. in Aceton. EIDMANN (*Dissert. Giessen* **1899**; *C.-B.* **1899**, II, 1014). — Ueber den

Kristallwassergehalt in konz. Lsg., ber. aus D., Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung derselben vgl. JONES u. GETMAN (*Am. Chem. J.* **31**, 303; *Ber.* **37**, (1904) 1511; *C.-B.* **1904**, I, 1544). — Ist in $^1/_2$n.-Lsg. bei 80° zu 0.7 % hydrolysiert. WALKER u. ASTON (*Chem. N.* **71**, 280; *J. Chem. Soc.* **67**, 576; *J. B.* **1895**, 374). — Aus der wss. Lsg. fällt NH_3, auch im Ueberschuß angewandt, ein kleisterartiges, basisches Salz. BERZELIUS. Aus der Lsg. in überschüssiger HNO_3 fällt in der Kälte langsam, in der Wärme schnell die Hauptmenge des $Al(OH)_3$ in Flocken aus. HOLLUNDER (*Kastn. Arch.* **12**, 424). — Mischt man 15 g der Kristalle mit der gleichen Menge $(NH_4)HCO_3$, so entsteht eine Kältemischung, deren Temp. von +10.5° auf —23.3° sinkt. ORDWAY.

		ORDWAY.	
Al_2O_3	13.68	13.70	
$3N_2O_5$	43.17	42.42	42.00
$18H_2O$	43.25		
$Al(NO_3)_2,9H_2O$	100.00		

Aluminium und Schwefel.

A. *Aluminiumsubsulfid.* AlS. — Beim Zusammenschmelzen von Al und S entsteht eine grauweiße M. von strahlig-kristallinischem Bruch. — Verliert an der Luft H_2S, gibt beim Zers. mit W., Säuren oder Alkalien unter heftiger Rk. ein brennbares Gas, wahrscheinlich Wasserstoff. Die Analysen sind unzureichend. REGELSBERGER (*Z. Elektrochem.* **4**, 547; *C.-B.* **1898**, II, 263).

B. *Aluminiumsulfid.* Al_2S_3. a) *Darstellung.* 1. *Aus Al und S.* — S läßt sich über Al abdestillieren, ohne sich damit zu vereinigen; wirft man aber S auf glühendes Al, so wird er unter lebhaftem Erglühen aufgenommen und es bildet sich eine schwarze, halb metallisch glänzende, zusammengesinterte M., welche unter dem Polierstahl eisenschwarz wird. WÖHLER (*Pogg.* **11**, (1827) 146; *Ann.* **53**, (1845) 422). — Man leitet dampfförmigen S mit Hilfe von H über glühendes Al. Das völlig geschmolzene Prod. besteht aus einer oberen, hellstrohgelben, kristallinischen Schicht und aus einer unteren, welche durch freies Al schwarz gefärbt ist. REICHEL (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, 55; *J. B.* **1875**, 200). STEIN (*J. prakt. Chem.* [2] **3**, (1871) 43) erhielt durch Verbrennen von Al in dampfförmigem S eine schwarze M., in einem anderen Falle schmolz das Aluminiumblech zu Kugeln zusammen, die mit einer gelblichen, blättrig-kristallinischen Rinde umgeben waren. Dieses Prod. verliert beim Erhitzen in N 16 bis 20 % S und wird weißgrau. STEIN unterscheidet deshalb zwei Arten von Al_2S_3: ein schwarzes, amorphes, welches sich bei niedriger Temp. bildet und ein kristallinisches, farbloses oder gelbes, welches aus ersterem durch Schmelzen entsteht. — Auch durch Erhitzen von Natriumaluminium mit S wird Al_2S_3 gebildet. STEIN. — Man preßt ein Gemisch ber. Mengen von S und Aluminiumpulver in einen Tiegel und entzündet mittels eines Magnesiumbandes; darauf verschließt man den Tiegel mit einem Deckel. Die Rk. entwickelt derartige Wärme, daß überschüssiges Al schmilzt. Ausbeute gut. FONZÈS-DIACON (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1314; auch *Bull. soc. chim.* [4] **1**, 36; *C.-B.* **1907**, I, 1012); bestätigt von MATIGNON (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1393). — 2. *Mit Hilfe von anderen Metallsulfiden.* — K_2S (auch H_2S), DEVILLE, sowie $(NH_4)_2S$, REICHEL, wirken nicht auf glühendes Al. Bringt man Ag_2S in geschmolzenes Al, so entsteht eine Legierung von Ag mit Al und eine Schlacke, welche Al_2S_3 enthält. TISSIER (*Compt. rend.* 52, 931; *J. B.* **1861**, 199). — Durch Entzünden eines Gemisches ber. Mengen von Sb_2S_3 und Al mittels eines Magnesiumbandes; metallisches Sb scheidet sich aus. FONZÈS-DIACON. Auch durch Erhitzen von Al mit überschüssigem Sb_2S_3

im elektrischen Ofen mit 50 Volt und 300 Amp., wobei sich Sb verflüchtigt und eine kristallinische Schmelze von Al_2S_3 zurückbleibt. MOURLOT (*Compt. rend.* **123**, 54; *J. B.* **1896**, 366); vgl. auch MOURLOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 552). — Kristallisiertes Al_2S_3 erhält man durch drei Minuten langes Erhitzen einer Mischung von ZnS mit Aluminiumgranalien mittels eines Stromes von 60 Volt und 1000 Amp. Auch Sb_2S_3 ist verwendbar, jedoch muß dann fünf Minuten lang erhitzt werden. Durch Schmelzen des amorphen Al_2S_3 mittels eines Stromes von 50 Volt und 300 Amp. erhält man gleichfalls kristallisiertes Al_2S_3. MOURLOT. Metallisches Al wird mit PbS geschmolzen, so daß das Al im Ueberschuß bleibt. Die Schmelze besteht aus drei Schichten, einer unteren von Pb, einer mittleren von Al und einer oberen von Al_2S_3, welche scharf begrenzt und leicht voneinander trennbar sind. VAUTIN (*D. R.-P.* 75825 (1893); *J. B.* **1894**, 597).— 3. *Mit Hilfe von CS_2 oder COS.* — Leitet man über Al_2O_3, welches in einem Kohleschiffchen auf Hellrotglut erhitzt wird, den Dampf von CS_2, so verwandelt es sich in eine geschmolzene, glasartige M., welche Al_2S_3 enthält. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, 322; *J. B.* **1853**, 328). STEIN erhielt bei Hellrotglut eine schwarze, koksartige, viel freie Kohle enthaltende M., bei der höchsten im Ofen erreichbaren Temp. erhielt er ein geschmolzenes, farbloses oder gelbliches Prod. mit einem schwarzen Ueberzuge. WARREN (*Chem. N.* **65**, 135; *J. B.* **1892**, 705) versuchte vergeblich Al_2S_3 aus Al_2O_3 und dampfförmigem CS_2 zu gewinnen; selbst bei Weißglut gelang dies nicht. — Durch Erhitzen von $Al_2(SO_4)_3$ mit CS_2 oder COS nach: $Al_2(SO_4)_3 + 6CS_2 = Al_2S_3 + 6CO_2 + 12S$. PENIAKOFF (*D. R.-P.* 79781 (1893); *J. B.* **1895**, 785). Statt des Sulfates wendet man vorteilhaft auch Phosphat, Manganat oder Chromat an; die Rk. verläuft dann nach: $2AlPO_4 + 4CS_2 = Al_2S_3 + P_2S_5 + 4CO_2$. PENIAKOFF (*D. R.-P.* 87898 (1895); *Ber.* **29**, (1896) (Ref.) 733). Oder man erhitzt im Strome von CS_2 eine Mischung von Al_2O_3 mit Alkalisulfat: $Al_2O_3 + 3R_2SO_4 + 7.5CS_2 = Al_2S_3,3R_2S + 7.5CO_2 + 12S$. PENIAKOFF (*D. R.-P.* 88840 (1895); *J. B.* **1896**, 543). — 4. *Verschiedenes.* — Man schmilzt ein wasserfreies Aluminiumsalz, wie $AlCl_3$, bei Ggw. eines Flußmittels, wie Alkalichlorid und -fluorid, mit einem Alkalisulfid. PENIAKOFF (*D. R.-P.* 89143 (1895); *J. B.* **1896**, 544). — Al_2O_3 bildet beim Glühen mit S oder mit S und C kein Al_2S_3. REICHEL. VINCENT (*Phil. Mag.* [4] **14**, 127; *J. B.* **1857**, 154) erhielt durch Zusammenschmelzen von Al_2O_3 mit Na_2S, STEIN durch Glühen von Al_2S_3 mit Na_2CO_3 und S ein schwarzes Pulver, welches Al_2S_3 enthielt. Dieses zersetzt sich nach VINCENT erst dann mit W., wenn das Na_2S ausgewaschen ist; es verglimmt beim Erhitzen an der Luft unter B. von SO_2 und verwandelt sich an feuchter Luft in $Al(OH)_3$. — Al_2O_3 färbt sich beim Glühen in H_2S gelblich, später bläulichschwarz, bei längerem Erhitzen wieder weiß und bildet unter Austritt von W. und S einige % Al_2S_3. — Beim Glühen von $Al_2(SO_4)_3$ in H entsteht kein Al_2S_3. SCHUMANN (*Ann.* **187**, (1877) 305); beim Schmelzen von $Al_2(SO_4)_3$ mit S entsteht jedoch Al_2S_3. VIOLI (*Ber.* **10**, (1877) 293 (Korr)).

b) *Eigenschaften.* — Bildungswärme: $Al_2 + S_3$ (fest) $= Al_2S_3 + 124.40$ Kal. Umsetzungswärme: Al_2S_3 + aq bei 12° = 74 Kal. SABATIER (*Compt. rend.* **90**, 819; *J. B.* **1880**, 109). — Nach MOURLOT mikrokristallinisch. Nach FONZÈS-DIACON gelbgraue, kompakte Masse. — D. 2.37, sowohl des kristallinischen, wie des amorphen. MOURLOT. — Nicht schmelzbar, REICHEL; im elektrischen Ofen schmelzbar. MOURLOT. — Nach FONZÈS-DIACON dargestellt stark nach H_2S riechende M., die mit w. W. stürmisch H_2S entwickelt. Das nach MOURLOT erhaltene kristallinische ist durch W. langsamer angreifbar als das amorphe. Schmeckt stechend und nach H_2S, schwillt an feuchter Luft unter Entwicklung von H_2S allmählich an und zerfällt zu einem grauweißen Pulver; unter W. zersetzt es sich schnell in H_2S und $Al(OH)_3$. WÖHLER. Das hierbei entstehende Aluminiumhydroxyd ist in Säuren löslich. FRÉMY. — Wasserdampf zersetzt bei Rotglut; das zurückbleibende Al_2O_3 ist durchscheinend, von der Härte des Korunds, aber nicht deutlich kristallinisch, FRÉMY, und enthält geringe Mengen von SO_3. SCHUMANN. HCl verwandelt in Chlorid. CURIE (*Chem. N.* **28**, (1873) 307).

Durch Erhitzen mit C im elektrischen Ofen wird es weder verflüchtigt, noch in Carbid verwandelt, MOURLOT, und löst auch hierbei keine Kohle auf. HOUDOUARD (*Compt. rend.* **144**, 801; *C.-B.* **1907**, II, 19). — Fe und Cu scheinen beim Glühen zersetzend zu wirken. REICHEL. — Kohlenwasserstoffe und Fe reduzieren zum Al. PETITJEAN (*Dingl.* **148**, (1858) 371).

	Berechnet von MOURLOT.	FRÉMY.	Kristallisiertes. MOURLOT.
2Al	36.03	37.5	36.30
3S	63.96	65.5	63.54
Al_2S_3	99.99	100.0	99.84

FRÉMY's Analyse nach Abzug von Al_2O_3.

C. *Aluminiumsulfit.* a) *Basisches.* α) $6Al(OH)_3,Al_2(SO_4)_3,9H_2O$. — Man gießt $^1/_{10}$ n.-Lsgg. von 2 Mol. $AlCl_3$ und 3 Mol. Na_2SO_3 in der Kälte oder in der Hitze zusammen. Unter reichlicher Entwicklung von SO_2 entsteht ein weißer, gelatinöser Nd., der mit k. bzw. h. W. gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Oxydiert sich sehr leicht. SEUBERT u. ELTEN (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 65).

			SEUBERT u. ELTEN. a)	b)
8Al	216.32	23.44	22.86	23.07
$3SO_3$	239.58	25.96	26.70	25.61
18 OH	305.28	33.08		
$9H_2O$	161.64	17.52		
$6Al(OH)_3,Al_2(SO_4)_3,9H_2O$	922.82	100.00		

a) wurde durchweg bei gewöhnlicher Temp., b) in der Hitze dargestellt.

β) $Al(OH)_3,Al(OH)SO_3$. — Sättigt man eine k. wss. Lsg. von SO_2 mit Aluminiumhydroxyd, und verdunstet im Vakuum, so hinterbleibt eine gummiartige M., welche vielleicht das normale oder ein saures Salz darstellt; erhitzt man jedoch die Lsg., so fällt bei 74° unter reichlicher Entwicklung von SO_2 sämtliches Al_2O_3 in Form der Verb. β) aus. GOUGGINSPERG (*Ann.* **45**, (1843) 132). — Weißes Pulver von erdigem, schwefligem Geschmack, welches schon bei 100° SO_2 entwickelt und bei kürzerem Glühen SO_3-haltiges Al_2O_3 hinterläßt, FOURCROY u. VAUQUELIN, welches bei anhaltend starkem Glühen das SO_3 verliert. GOUGGINSPERG. Oxydiert sich an der Luft und gibt dann an Wasser $Al_2(SO_4)_3$ ab. — Unl. in W., l. in wss. SO_2. FOURCROY u. VAUQUELIN.

	Berechnet von RÖHRIG.		GOUGGINSPERG.	FOURCROY u. VAUQUELIN.	MUSPRATT.	RÖHRIG.
Al_2O_3	103	43.09	43.10	44	41.22	42.71
SO_2	64	26.77	27.04	32		27.52
$4H_2O$	72	30.14	29.86	24	32.54	29.77
$Al_2O_3,SO_2,4H_2O$	239	100.00	100.00	100		100.00

MUSPRATT (*Ann.* **50**, (1844) 277); RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 238).

b) *Normales.* — Vgl. unter a, β). — Eine gepulverte Mischung äquimolekularer Mengen von $Al_2(SO_4)_3$ und Na_2SO_3 wird bei 100° mit wenig W. bis zur vollständigen Lsg. behandelt. Beim Abkühlen kristallisiert Na_2SO_4, während Aluminiumsulfit in Lsg. bleibt. SCURATI-MANZONI (*Gazz. chim. ital.* **14**, 360; *J. B.* **1884**, 400).

D. *Aluminiumsulfat.* I. *Basisches.* a) *Natürliches.* α) *Felsöbanyit.* $2Al_2O_3,SO_3,10H_2O$. — Kristallinisch blättrige M., D. 2.33, Härte 1.5. Vgl. DANA's *Syst.*, 6. Aufl., S. 971. — β) *Paraluminit.* $2Al_2O_3,SO_3,15H_2O$. — Derb, dem Aluminit gleichend. Sowohl das Verhältnis $Al_2O_3 : SO_3$ wie der Wassergehalt schwanken. Der *Pissophan* ist ein amorpher oder stalaktitischer Grubenwasserabsatz; er enthält außerdem 9.8 bis 40 % Fe_2O_3; vgl. DANA, S. 971. — γ) *Aluminit.* $Al_2O_3,SO_3,9H_2O$. — Weiße, erdige M., weich, D. 1.705, löslich in HCl, Essigsäure und w. wss. KOH. Verliert beim Glühen W. und SO_3. Vgl. DANA's *Syst.*, 6. Aufl., S. 970. — δ) *Alumian.* $Al_2O_3,2SO_3$. — Derb oder mikrokristallinisch. D. 2.74. Härte 2 bis 3. Enthält 37 bis 38 % Al_2O_3, außerdem SO_3, aber kein H_2O. Vgl. DANA, S. 923.

b) *Künstliches.* — Nach PICKERING (*Chem. N.* **45**, (1882) 121, 133, 146) sind die basischen Aluminiumsulfate keine chemischen Verbb. konstanter Zus., sondern Gemenge, deren Zus. von den Versuchsbedingungen abhängt.

α) *Suboxydhaltiges basisches Aluminiumsulfat* (?). — Man elektrolysiert Lsgg. von Aluminiumsulfat oder -sulfit unter Anwendung einer Bleischlange als Kathode und eines Aluminiumrohres als Anode, welche beide durch fließendes W. gekühlt werden, unter Verwendung von 72 oder mehr Volt, ohne Stromwendung. Die sich an dem Aluminiumrohr absetzende Schicht ist äußerlich blaugrün, innen blau und steinhart. U. Mk. erkennt man nach dem Zerreiben teils farblose, durchsichtige, teils blaue Teile. Gibt beim Kochen mit Wasser H_2SO_4 ab; löst sich in HCl beim Erwärmen unter Entwicklung von H. Wird beim Glühen in NH_3, Cl, HCl oder SO_2 weiß und löst sich dann ohne Entwicklung von H. Ist nach der quantitativen Analyse hauptsächlich basisches Aluminiumsulfat. — Verwendet man statt der Sulfit- oder Sulfatlösungen solche von Fluorid, Chlorid, Silikat, Phosphat oder Alkalialuminat, so entsteht kein blauer Körper. FISCHER (*Z. anorg. Chem.* **43**, 341; *C.-B.* **1905**, I, 720).

β) *Sehr stark basische Sulfate.* — Ein Nd. der Zus. $Al_2O_3,{}^1/_{12}SO_3$ entsteht beim Fällen einer mäßig verd. Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ mit wenig überschüssigem NH_3 in der Kälte. Bei gleichem Verf. in der Hitze besitzt der Nd. die Zus. $Al_2O_3,{}^1/_{24}SO_3$. Gießt man die stark verd. Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ in überschüssiges NH_3, so besitzt die Fällung die Zusammensetzung $Al_2O_3,{}^1/_{48}SO_3$. Die Abwesenheit von NH_4 in diesem Nd. wurde nachgewiesen, bei nochmaligem Behandeln mit NH_3 wurde das SO_3 völlig entzogen. — Schließlich entstand ein Nd. der Zus. $Al_2O_3,{}^1/_6SO_3$ beim Versetzen einer Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ in der Kälte mit Normalalkali bis zur intensiven Rotfärbung von Phenolphtalein. Auch die obigen basischen Sulfate lassen sich titrimetrisch festlegen. — Zahlenangaben im Original. — SCHMATOLLA (*Z. angew. Chem.* **1903**, 202). — Fällt man Lsgg. von Alaun oder $Al_2(SO_4)_3$ mit NH_3 und läßt einige Stunden stehen, so enthalten die Ndd. basisches Aluminiumsulfat; das gleiche ist der Fall, wenn man die Fällung mit einer unzureichenden Menge von KOH, K_2CO_3 oder Ammoniumkarbonat vornimmt, doch enthält der Nd. im letzteren Falle auch gegen 1 % K_2O. Fällt man in der Siedehitze, so ist der Nd. alkalihaltig, nur bei Anwendung von überschüssigem NH_3 besteht er auch dann aus basischem Aluminiumsulfat. BLEY (*J. prakt. Chem.* **39**, (1846) 1). Vgl. daselbst auch Analysen, die z. T. auf die Verbb. γ) und δ) passen. Jedoch wurden vielfach unter anscheinend gleichen Bedingungen Ndd. von verschiedener Zus. gefunden, welche BLEY sämtlich als Gemenge betrachtet. Vgl. auch 6. Aufl. d. Handb., Bd. 2, S. 637.

γ) $2Al_2O_3,SO_3$. 1. *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — Nach SCHLUMBERGER $(OH)_5.Al_2.SO_4.Al_2.(OH)_5$, da sich die höheren Hydrate bis zu dieser Stufe entwässern lassen. — Man trocknet das Heptahydrat bei 130°. Wasserverlust 8.76 %, ber. 8.78 %. In zehn Mol. Essigsäure unverändert, wenn auch sehr langsam löslich. SCHLUMBERGER (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 41).

	Berechnet.	SCHLUMBERGER. Gefunden.
Al_2O_3	54.54	54.28
SO_3	21.12	21.52

2. *Mit* 7 *Mol.* H_2O. — 1. Man versetzt eine wss. Lsg. von Alaun oder $Al_2(SO_4)_3$ so lange mit wss. Alkalikarbonat, als sich der entstehende Nd. beim Umschütteln in der Kälte noch auflöst und erhitzt dann zum Sieden. Der gebildete Nd. wird dekantiert und mit W. ausgewaschen, bis das Waschwasser mit $BaCl_2$ nur noch eine schwache Trübung gibt, darauf bei 100° getrocknet. — 2. Eine Lsg. von 80 g Kaliumalaun in 1.5 l W. wird mit einer normalen Lsg. von 23.63 g KOH (5 Mol.) oder der entsprechenden Menge NH_3 versetzt. Bei diesem Punkte tritt Neutralität der neben dem Nd. entstehenden Fl. gegen Lackmus ein. Man läßt den Nd. alsdann 24 Stunden lang in der Mutterlauge stehen und behandelt ihn

wie nach 1). — Weiße, zerreibliche, sehr schwach durchscheinende Stücke. Löst sich sehr leicht in der Kälte in 8 Mol. verd. HCl; diese Lsg. gibt beim Verdampfen Kristalle von gewöhnlichem Sulfat. 10 Mol. Essigsäure von 10 % lösen in der Kälte innerhalb 24 Stunden; die Lsg. ist durch Kochen fällbar, der entstehende Nd. löst sich beim Erkalten wieder auf. SCHLUMBERGER.

		SCHLUMBERGER. Gefunden.		
		Nach 1)	Nach 2)	
Al_2O_3	49.76	48.91	49.95	48.89
SO_3	19.51	19.82	18.75	20.45

3. *Mit* 10 *Mol.* H_2O. — Beim Kochen von Aluminiumacetat mit wss. K_2SO_4 entsteht eine Gallerte, die sich beim Erkalten wieder löst. KÖCHLIN-SCHOUCH (*Bull. soc. Mulhouse* 1, 299). Enthält die Lsg. des Acetats nicht mehr als 0.3 % Al_2O_3 und wird sie nach Zusatz des K_2SO_4 erwärmt, so beginnt bei 32° Trübung und nach zwei Stunden ist sämtliches Al_2O_3 ausgefällt. Nach dem Waschen und Trocknen weiß und leicht zerreiblich, in feuchtem Zustande ll. in k. Essigsäure und in Mineralsäuren. CRUM (*Ann.* **89**, 174; *J. B.* **1853**, 348).

		CRUM.
Al_2O_3	44.16	43.05
$2SO_3$	17.18	17.29
$10H_2O$	38.66	39.66
$Al_2O_3.2SO_3,10H_2O$	100.00	100.00

δ) $5Al_2O_3,3SO_3,20H_2O$. — Man kocht überschüssiges, wss. $Al_2(SO_4)_3$ in einer Platinschale mit Zn. — Körniger Nd., leicht auszuwaschen. Löslich in verd. Säuren. DEBRAY (*Bull. soc. chim.* [2] **7**, 9; *J. B.* **1867**, 199).

		DEBRAY.	
$5Al_2O_3$	46.2	46.3	46.5
$3SO_3$	21.5	20.7	21.3
$20H_2O$	32.2	33.0	32.2
$5Al_2O_3,3SO_3,20H_2O$	99.9	100.0	100.0

ε) $3Al_2O_3,2SO_3,9H_2O$. — Man löst mit CO_2 gefälltes $Al(OH)_3$ in H_2SO_4 auf und kocht die Lsg. längere Zeit mit einem Ueberschuß von $Al(OH)_3$. — Selbst in konz. H_2SO_4 wl. oder unl. K. J. BAYER (*Chem. Ztg.* **11**, 38, 53, 97; *C.-B.* **1887**, 230, 261).

ζ) $4Al_2O_3,3SO_3,36H_2O$ *und* $8Al_2O_3,5SO_3,25H_2O$. — Bringt man in eine k. wss. Lsg. von Alaun, welche sich in einer Platinschale befindet, metallisches Zn, so löst sich dieses teilweise unter Entwicklung von H, während sich mikroskopische Kristalle ausscheiden, die sich in verd. HCl, nicht aber in W. lösen. LÖWE (*J. prakt. Chem.* **79**, 428; *J. B.* **1860**, 133). — Läßt man eine wss. Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ acht Tage in der Kälte mit Zn und Pt stehen, so erstarrt sie zu einer durchscheinenden Gallerte, die nach dem Waschen und Trocknen durchscheinende Stücke von glasartigem Bruch darstellt. DEBRAY. Eine basische Verb. der gleichen Zus., jedoch von kristallinischem Habitus, wird durch Eintragen von $CaCO_3$ in k., überschüssige Lsg. von Kaliumalaun gefällt; vgl. jedoch η, 2). Beide Formen lösen sich leicht in Mineralsäuren und in h. Essigsäure. DEBRAY.

Im Exsikkator getrocknet.	Berechnet von KRAUT.	LÖWE.
$8Al_2O_3$	49.22	49.21
$5SO_3$	23.89	23.77
$25H_2O$	26.89	26.59
$8Al_2O_3,5SO_3,25H_2O$	100.00	100.00

Lufttrocken.		DEBRAY. 1)	2)
$4Al_2O_3$	31.8	30.9	32.3
$3SO_3$	18.3	18.0	18.5
$36H_2O$	49.9	51.1	49.2
$4Al_2O_3,3SO_3,36H_2O$	100.0	100.0	100.0

1) wurde mittels $CaCO_3$, 2) mittels Zn dargestellt. Die Verb. von LÖWE enthielt auf 100 T. SO_3 249.1 T. Al_2O_3, diejenige von DEBRAY auf 100 T. SO_3 nur 167 bis 176.4 T.

Al_2O_3, beide sind also offenbar verschieden. — Ueber Einw. von Zn auf h. Alaunlösung vgl. auch S. 584.

η) Al_2O_3,SO_3. 1. *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Man erhitzt $Al_2(SO_4)_3$, NaCl und H_2O zwei bis drei Stunden im Schießrohr auf 130 bis 140°; die Rk. vollzieht sich bereits bei viel niedrigerer Temp., aber mit schlechter Ausbeute. Es finden sich alsdann in Lsg. Na_2SO_4 und freie HCl, während das basische Salz als schweres, weißes Pulver ausfällt. Dasselbe verliert bei 100° nur Spuren von W., bei Dunkelrotglut 2 Mol. (gef. 12.37; ber. 12.39 %). Bei heller Rotglut entweicht der Rest des W., jedoch auch ein Teil des SO_3. BÖTTINGER (*Ann.* 244, (1888) 224).

	Berechnet.	BÖTTINGER. Gefunden.
Al_2O_3	35.4	35.87
SO_3	27.4	27.13

2. *Mit* 9 *Mol.* H_2O. — Der aus wss. $Al_2(SO_4)_3$ durch NH_3 gefällte Nd. besitzt nach dem Waschen und Trocknen diese Zus. BERZELIUS. — Nach BLEY ist dieser Nd. viel stärker basisch, vgl. β).

Eine Verb. Al_2O_3,SO_3,aq. entsteht neben $CaSO_4,2H_2O$, wenn man eine mäßig verd. Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ in der Kälte mit $CaCO_3$ behandelt. SCHMATOLLA. Vgl. jedoch ζ).

ϑ) $3Al_2O_3,4SO_3$. 1. *Mit* 9 *Mol.* H_2O. — Entsteht, wenn man eine 3 %-ige wss. Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ im geschlossenen Rohr auf 250° erhitzt. Kleine, farblose, durchsichtige, würfelähnliche Rhomboeder. ATHANASESCO (*Compt. rend.* 103, (1886) 271).

2. *Mit* 30 *Mol.* H_2O. — Sättigt man verd. H_2SO_4 vollständig mit $Al(OH)_3$, so setzt die Lsg. bei mehrjährigem Stehen diese Verb. als Rinde ab, die aus durchsichtigen, mikroskopischen Nadeln besteht. Löst sich in 144 T. k., 30.8 T. sd. Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 43, (1838) 583; *Berzel. J. B.* 19, 256). Auch durch Verdünnen oder Erwärmen ist eine ähnliche Verb. fällbar. PHILLIPS (*Ann. Phil.* 20, 280).

		RAMMELSBERG.
$3Al_2O_3$	26.375	26.666
$4SO_3$	27.439	27.469
$30H_2O$	46.186	45.865
$3Al_2O_3,4SO_3,30H_2O$	100.000	100.000

ι) $2Al_2O_3,3SO_3,12H_2O$. — Nach GADAMER $Al_2(SO_4)_3,Al_2(OH)_6,9H_2O$. — Beim Eindunsten einer Lsg. gleicher Mol. K_2CrO_4 und $Al_2(SO_4)_3$ scheidet sich zuerst Kaliumalaun, dann $K_2Cr_2O_7$, dann das basische Sulfat ab, während CrO_3 in Lsg. bleibt. Die Rk. verläuft vielleicht nach: $5(Al_2(SO_4)_3,18H_2O) + 5K_2CrO_4 = Al_2(SO_4)_3,Al_2(OH)_6,9H_2O + 3(K_2SO_4,Al_2(SO_4)_3,24H_2O) + 2K_2Cr_2O_7 + CrO_3 + 6H_2O$. GADAMER (*Z. österr. Apoth.-Ver.* 49, 679; *J. B.* 1895, 838).

$\varkappa$) $Al_2O_3,2SO_3,12H_2O$. — 1. Man erhitzt Ammoniumalaun oder $Al_2(SO_4)_3$, $18H_2O$ sehr vorsichtig auf dunkle Rotglut und läßt das erhaltene Prod. aus W. kristallisieren. Auch kann man der wss. Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ die ber. Menge H_2SO_4 (durch Zn) entziehen oder die ber. Menge $Al(OH_3)$ zusetzen. — Löslich in k. und h. W.; die gesättigte Lsg. enthält bei 15° 45% der Verbindung. — Kristallisiert in gut ausgebildeten Rhomboedern mit vierseitigen Pyramiden. Ohne Einw. auf Ultramarin, äußerst schwach sauer gegen Lackmus. Enthielt 21.20 % Al_2O_3, 33.84 % SO_3, 0.01 % Fe_2O_3, 44.90 % H_2O, 0.05 % Verlust. MARGUERITE (*Compt. rend.* 90, (1880) 1354). — 2. Man erwärmt konz. wss. $Al_2(SO_4)_3$ mit $Al(OH)_3$ oder mit basischem Sulfat, filtriert h. und verdampft. Die zurückbleibende, gummiartige M. enthält, abgesehen vom W., auf 39.4 % Al_2O_3 60.6 % SO_3; ber. für $Al_2O_3,2SO_3$ 39.16 und 60.84 %; sie wird an feuchter Luft undurchsichtig und zerfällt mit W. in Al_2O_3,SO_3 und gelöst bleibendes $Al_2(SO_4)_3$. MAUS (*Pogg.* 11, (1827) 80). — 3. Man versetzt h. H_2SO_4 mit 15 bis 30 % Al_2O_3 mehr, als zur B. von

$Al_2(SO_4)_3$ erforderlich ist und erhitzt unter Druck; die erhaltene Lsg. wird mit soviel $CaCO_3$ oder $Ca(OH)_2$ versetzt, daß die Basizität auf 20 bis 28% erhöht wird; stärker basische Lsgg. neigen zur Ausscheidung von $Al(OH)_3$; die Lsg. ist schnell zu filtrieren, da sie sich in Ggw. der Fremdkörper leicht zersetzt. Alsdann wird sie im Vakuum bei 70° bis D. 1.45 konzentriert und unter Bewegung abgekühlt. Der entstandene Brei wird von der $Al_2(SO_4)_3$ enthaltenden Mutterlauge getrennt. SPENCE u. SONS LIM. (*D. R.-P.* 167419 (1903); *C.-B.* **1906**, I, 1064). — MAUS sowie SPENCE machen keine Angaben über den Wassergehalt der Verbindung.

II. *Normales.* $Al_2(SO_4)_3$. — Findet sich natürlich mit 18 Mol. H_2O als *Haarsalz* oder *Alunogen* in kristallinisch körnigen, meist faserigen Massen; D. 1.70; Härte 1.5 bis 2. Vgl. DANA's Syst. 6. Aufl., S. 958. — a) *Darstellung.* — Ueber die technische Gewinnung vgl. S. 558ff. Auch durch Lösen von Aluminiumhydroxyd in H_2SO_4 oder durch Kochen von Ammoniumalaun mit Königswasser bis zur Zerstörung des NH_3 und Eindampfen bis zur Sirupskonsistenz. DESCOTILS. Mischt man nach dem Kryolith-Sodaverfahren gewonnenes Aluminiumhydroxyd mit H_2SO_4 und H_2O, der Formel $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ entsprechend (150 k feuchtes Hydroxyd mit einem Gehalt von 38% $Al(OH)_3$ und 200 k konz. H_2SO_4 von 58° Bé), so verdampfen bei der eintretenden Rk. erhebliche Mengen W., die M. gesteht nach einigen Minuten, ist fest, weiß, porös und völlig in W. löslich. PEMBERTON (*Chem. N.* **20**, 227; *Wagners Jahresber.* **1869**, 294). — Gießt man die zur Sirupsdicke eingedampfte Lsg. von Aluminiumhydroxyd in H_2SO_4 in Formen, so erstarrt sie zu porzellanartigen Platten, dem sog. *konz. Alaun* des Handels. FLECK (*J. prakt. Chem.* **99**, 243; *J. B.* **1866**, 856). — Ueber technische Darst. großer Kristalle vgl. BOCK (*D. R.-P.* 131314 (1901); *C.-B.* **1902**, I, 1427). — Das käufl., aus Thon mit Hilfe von H_2SO_4 dargestellte Sulfat enthält K, As_2O_3, Fe und NaCl. Löst man dasselbe in nicht zu viel sd. W., so scheidet sich mit dem beim Erkalten ausfallenden $Al_2(SO_4)_3$ sämtliches K_2O als Alaun ab; durch Einengen des Filtrates werden körnig-schwammige Massen gewonnen, welche nach dem Abpressen und Umkristallisieren ein reineres Salz darstellen. CRUM (*Ann.* **89**, (1854) 156). — Ueber Aluminiumsulfat des Handels vgl. v. KÉLER u. LUNGE (*Z. angew. Chem.* **1894**, 669; *J. B.* **1894**, 598); über basisches Salz: FERGUSON (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 153; *J. B.* **1894**, 599).

b) *Wasserfrei.* — Durch Erhitzen des wasserhaltigen erhalten, bildet es eine schwammige M. von D. 2.74, KARSTEN; $D.^{22.5}$ 2.672, FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **77**, (1873) 579); D. 2.701. NILSON u. PETTERSSON (*Ber.* **13**, 1459; *Compt. rend.* **91**, 232; *J. B.* **1880**, 237). — Bildungswärme ($Al_2,O_3,3SO_3aq$): 451.770 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, 233, 402; **12**, 85, 271; *J. B.* **1875**, 79). ($2Al(OH)_3,3H_2SO_4$ verd.): 21.0 Kal. BERTHELOT. — Spez. Wärme: 0.1855. NILSON u. PETTERSSON. — Das entwässerte $Al_2(SO_4)_3$ verliert in der Glühhitze (ebenso wie der *Aluminit*, STROHMEYER) ohne zu schmelzen, KARSTEN, sämtliches SO_3; das durch NH_3 gefällte basische Salz ist bereits nach fünf bis zehn Minuten langem Glühen über dem Gebläse frei von SO_3. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 355). STOLBA (*C.-B.* **1874**, 135) erhielt über der Gasflamme einen Rückstand von $2Al_2O_3,SO_3$, welcher sich bei vierstündigem Glühen nicht weiter veränderte; auch VARRENTRAPP (*Dingl.* **166**, (1862) 443) vermochte käufl. (nach KRAUT's Vermutung vielleicht alkalihaltiges) Sulfat über der Lampe oder im Probierofen nicht völlig zu zersetzen. $Al_2(SO_4)_3$ hinterläßt beim Glühen in Wasserstoff Al_2O_3, WÖHLER; hierbei entstehen erhebliche Mengen von SO_2 und W. und es hinterbleibt Al_2O_3, welches fast frei von SO_3 ist. SCHUMANN (*Ann.* **187**, (1877) 305). Bei wiederholtem Glühen mit NH_4Cl verflüchtigt es sich fast vollständig. H. ROSE (*Pogg.* **74**, (1848) 569). — S zersetzt beim Zusammenschmelzen unter Entwicklung von SO_2 und B. von Al_2S_3. VIOLI (*Ber.* **10**, (1877) 293 (Korr.)). $MgFl_2$ liefert beim Glühen $AlFl_3$. COSSA u. PECILE (*Ber.* **10**, 1097; *J. B.* **1877**, 251). — Fe und Zn wirken beim Glühen nicht oder nur sehr wenig. D'HEUREUSE (*Pogg.* **75**, 255; *J. B.* **1847** u. **1848**, 372). — Bei wiederholtem Abdampfen mit überschüssiger HCl gehen gegen 10% in $AlCl_3$ über. PRESCOTT (*Chem. N.* **36**, 178; *C.-B.* **1878**, 3). $Na_2S_2O_3$ reagiert beim Kochen nach: $3Na_2S_2O_3 + Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 3Na_2SO_4 + 3SO_2 + 3S$; in der Kälte verläuft

die Rk. in zwei Phasen, nämlich 1) $3Na_2S_2O_3 + Al_2(SO_4)_3 = 3Na_2SO_4 + Al_2(S_2O_3)_3$ und 2) $Al_2(S_2O_3)_3 + 3H_2O = 3H_2S + Al_2(SO_4)_3$. SEYEWETZ u. CHICANDARD (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 12; *J. B.* **1895**, 307). — Bei der Einw. eines Gemisches von KJ und KJO_3 auf $Al_2(SO_4)_3$ bildet sich zuerst ein basisches Salz, welches bei längerem Kochen quantitativ hydrolysiert wird, sodaß die Gesamtreaktion nach: $Al_2(SO_4)_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 3J_2$ verläuft. MOODY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **20**, 181; *C.-B.* **1905**, II, **1051**). Bei Anwendung eines Bromidbromatgemisches verläuft die Rk. nicht quantitativ, sondern nur etwa zu $^5/_6$; bei Anwendung eines Chloridchloratgemisches ist sie noch sehr erheblich geringer. GOOCH u. OSBORNE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, (1907) 167; *C.-B.* **1907**, II, 1482). Bei Ggw. von W. zersetzen $CaCl_2$, FRIEDEL, $MgFl_2$, COSSA u. PECILE, bereits bei gewöhnlicher Temp. unter B. von $CaSO_4$ bzw. $MgSO_4$. — BERZELIUS fand in der Verb. 29.93% Al_2O_3, ber. 30.01%.

c) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Man erhitzt $Al_2(SO_4)_3$ längere Zeit mit konz. H_2SO_4, wobei das Hexahydrat in reichlicher Menge ausfällt. Mit Eisessig zu waschen, bei 100° oder im Vakuum zu trocknen. — Weißes, auffallend leichtes Pulver, sehr langsam löslich in k. W., klar l. in h. W. Geht bei längerem Erhitzen auf 200° in wasserfreies $Al_2(SO_4)_3$ über. SCHMATOLLA (*Z. angew. Chem.* **1903**, 205).

d) *Mit* 10 *Mol.* H_2O. — Aus einer verd. wss. Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ fällt A. zarte, perlglänzende Blättchen. Sie verlieren bei schnellem Erhitzen das W. unter Aufschwellen, bei langsamem Erhitzen verlieren sie auch das SO_3 ohne ihre Form zu verändern. — Nimmt an der Luft acht Mol. H_2O auf und verwandelt sich in f). v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* **13**, 449; *J. B.* **1854**, 335).

Bei 100° getrocknet.			v. HAUER.
Al_2O_3	102.8	19.66	18.84
$3SO_3$	240	45.91	46.63
$10H_2O$	180	34.43	34.53
$Al_2(SO_4)_3,10H_2O$	622.8	100.00	100.00

e) *Mit* 16 *Mol.* H_2O. — MARGUERITE-DELACHARLONNY (*Compt. rend.* **96**, (1883) 828; *Chem. N.* **47**, (1883) 199; *Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 425; auch *Compt. rend.* **111**, (1890) 229) hält dieses Hydrat, nicht das folgende, für das „typische" Aluminiumsulfathydrat, welches auch bei sinngemäßer Fabrikationsmethode stets entstehe und sich mehrfach in der Natur finde. Es ist, im Gegensatz zu der Verb. f), nicht hygroskopisch, sondern eher zur Verwitterung geneigt.

	Berechnet von MARGUERITE.	MARGUERITE-DELACHARLONNY. 1.	2.	BOUSSINGAULT.
Al_2O_3	16.28	16.70	16.66	16.10
SO_3	38.05	38.10	38.33	38.43
H_2O	45.67	45.20	45.01	45.67
$Al_2(SO_4)_3,16H_2O$	100.00	100.00	100.00	100.00

BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* **30**, (1825) 109; **52**, (1833) 348). — 1. war durch Zers. von Ammoniumalaun durch Hitze, 2. aus Aluminiummineralien gewonnen.

f) *Mit* 18 *Mol.* H_2O. — Die gewöhnliche Verb., vgl. jedoch e). — Weiche, dünne, perlglänzende Blätter und Nadeln. Aus der Lsg. in HCl kristallisiert es in schönen Tafeln. KANE. — D.[22] 1.767. FAVRE u. VALSON. D.[−188] 1.7184, D.[17] 1.6913. DEWAR (*Chem. N.* **85**, 277; **91**, 216; *C.-B.* **1902**, II, 333; **1905**, I, 1689). — Luftbeständig, von sauer herbem Geschmack. Verliert beim Erhitzen das Kristallwasser unter starkem Aufblähen. BERZELIUS.

	Berechnet von RAMMELSBERG.	BOUSSINGAULT.	RAMMELSBERG. (Mittel)
Al_2O_3	15.40	14.98	15.86
$3SO_3$	36.05	35.68	35.31
$18H_2O$	48.55	49.34	48.83
$Al_2(SO_4)_3,18H_2O$	100.00	100.00	100.00

Haarsalz von PASTO, BOUSSINGAULT, VON BILIN, RAMMELSBERG (*Pogg.* **43**, (1838) 130, 399). Ueber natürliches Salz vgl. ferner H. ROSE (*Pogg.* 27, (1833) 317), MILL (*Quart. Journ. of Sc.* **3**, 382); FIELD (*J. Chem. Soc.* [2] 7, 259; *J. B.* **1869**, 1241), auch DANA's Syst. 6. Aufl. S. 958. — Ueber Analysen käufl. Salze vgl. a), ferner VARRENTRAPP (*Dingl.* **166**, 443; *J. B.* **1862**, 667), LENSSEN (*J. prakt. Chem.* **85**, 89; *J. B.* **1862**, 667).

g) *Mit* 27 *Mol.* H_2O. — Wurde auf dem Alaunwerke Schwemsal dargestellt, indem man gesättigte wss. Lsgg. von $Al_2(SO_4)_3$ der Winterkälte aussetzte. METZGER (*Z. ges. Naturw.* 7, 24; *J. B.* 1856, 876). Bildet sich, wenn man das Hydrat mit 16 H_2O, mit W. zu einer feuchten M. angerührt, bei Tempp. unterhalb 9.5° stehen läßt. Die B. wird durch Impfen und durch Rühren stark beschleunigt. Oberhalb 9.5° findet bei Ggw. von W. wieder Rückverwandlung statt, doch ist die trockene Verb. selbst bei Sommertemperatur haltbar; durch Kratzen mit dem Nagel kann sie sich bei höherer Temp. plötzlich zersetzen, andererseits kann aus Lsgg. bei 6° noch niederes Hydrat auskristallisieren. — Von der Mutterlauge leicht trennbar und daher zur Reinigung des Aluminiumsulfats durch Umkristallisieren brauchbarer als das niedere Hydrat. MARGUERITE-DELACHARLONNY (*Compt. rend.* 99, (1884) 800). — Rhomboedrische Kristalle, die an der Luft 9 Mol. H_2O verlieren. METZGER. Ditrigonal skalenoedrisch; α = 83°0'. (a : c = 1 : 1.5408). Rhomboeder r{100} mit d{110}, m{$\bar{2}$11}, auch kleinen Flächen einer hexagonalen Pyramide 2. Stellung. (100) : (010) = *97°52'; (110) : (011) = *70°2'. RAMMELSBERG. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 466).

h) *Mit Wasserstoffperoxyd.* — Die Existenz wurde von WILLSTÄTER (*Ber.* **36**, (1903) 1828) beobachtet.

i) *Wässrige Lösung.* — 100 T. W. lösen $Al_2(SO_4)_3$, a) wasserfrei, b) mit 18 Mol. H_2O, bei

Temp.:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
a)	31.3	33.5	36.15	40.36	45.73	52.13	59.09	66.23	73.14	80.83	89.11
b)	86.85	95.8	107.35	127.6	167.6	201.4	262.6	348.2	467.3	678.8	1132;

POGGIALE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, (1843) 467). Die gleichzeitig an $Al_2(SO_4)_3$ und an $(NH_4)_2SO_4$ gesättigte Lsg. enthält in 100 g bei 18.5° 3.69 g $Al_2(SO_4)_3$ und 1.42 g $(NH_4)_2SO_4$; versetzt man 20 ccm einer solchen Lsg. mit 6 g krist. $Al_2(SO_4)_3$, so enthalten 100 ccm nur 0.45 g $(NH_4)_2SO_4$, dagegen 16.09 g $Al_2(SO_4)_3$; versetzt man dagegen 20 ccm der wie beschrieben gesättigten Lsg. mit 4 g $(NH_4)_2SO_4$, so bleiben 0.29 g $Al_2(SO_4)_3$ und 20 g $(NH_4)_2SO_4$ in 100 ccm Lsg. RÜDORFF (*Ber.* **18**, 1159; *J. B.* **1885**, 102).

Dichte der Lsgg. von $Al_2(SO_4)_3$ nach REUSS (*Ber.* **17**, 2888; *J. B.* **1884**, 77)

%-Gehalt an wasserfreiem Salz bei Temp.:	D. bei 15°	D. bei 25°	D. bei 35°	D. bei 45°
5°	1.0569	1.0503	1.045	1.0356
10°	1.1071	1.1022	1.096	1.085
15°	1.1574	1.1522	1.146	1.1346
20°	1.2074	1.2004	1.192	1.1801
25°	1.2572	1.2483	1.2407	1.2295

Daselbst auch über D. der Lsgg. käuflichen Salzes. — Die D. der Lsg. bei 12.5° und wechselnder Konzentration läßt sich berechnen nach: $D = d + 0.0092083\,p$, worin p den Prozentgehalt an wasserfreiem $Al_2(SO_4)_3$ und d die D. des reinen W. bei 12.5° bedeutet. GREGOR (*Chem. N.* 62, 223, 232; *Wied. Ann. Beibl.* 14, 728, 1072; *J. B.* **1890**, 205).

Aequivalentleitfähigkeit ($^1/_6 Al_2(SO_4)_3, 18H_2O$/Liter) in reziproken Ohm bei 0° nach WALDEN (*Z. physik. Chem.* 1, (1887) 529):

v:	32	64	128	256	512	1024
μ:	51.1	60.6	71.2	83.1	95.2	107.2

Spez. Leitfähigkeit × 10^8 in Siemenseinheiten einer Lsg. von 1.86% bei 18°: 77; einer solchen von 17.13% bei 17.5°: 315. SVENSON (*Wied. Ann. Beibl.* 2, 46; *J. B.* 1878, 143). — Die Hydrolyse in wss. Lsg. scheint geringer zu sein als diejenige des $AlCl_3$. LEY (*Ber.* **30**, (1897) 2194).

Die Lsg. von $^2/_3$ Mol. $Al_2(SO_4)_3$ in:	50	100	200 Mol. H_2O
zeigt bei 21.53° die spez. Wärme:	0.9041	0.9465	0.9722
und die Mol.-Wärme:	917	1812	3611

MARIGNAC (*N. Arch. phys. nat.* 55, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, 410; *J. B.* **1876**, 70). — Auch die Hydrate sind in A. kaum löslich. BERZELIUS. — In 100 T. einer

Mischung von 1 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O lösen sich bei 20° nur 6.45 T. $Al_2(SO_4)_3$. Vgl. unten die Verb. $Al_2O_3,4SO_3,4H_2O$. BAUD (*Compt. rend.* **137**, (1903) 494). — Konz. Lsgg. von $Al_2(SO_4)_3$ und NaCl lassen sich mischen, ohne daß Abscheidung eintritt; beim Verdunsten entsteht $Na_2SO_4,10H_2O$ und $AlCl_3,6H_2O$. In konz. wss. NaCl löst sich $Al_2(SO_4)_3$ träge und nur unter B. von $Na_2SO_4,10H_2O$; ebenso wird NaCl von konz. wss. $Al_2(SO_4)_3$ nur unter B. von Na_2SO_4 aufgenommen. KARSTEN (*Salinenkunde, Berlin* 1847; 2, 316). Vgl. auch KNAPP (*Dingl.* **181**, 314; *Wagners Jahresber.* **1866**, 257).

III. *Saures.* a) $Al_2O_3,4SO_3,4H_2O$. — $Al_2(SO_4)_3,16H_2O$ löst sich in k. konz. H_2SO_4 klar; erhitzt man diese Lsg. einige Minuten auf 110 bis 120°, so entsteht eine teigige M.; die gleiche Verb. entsteht durch Kochen von Al_2O_3 mit H_2SO_4 von 75%. Auf Thon zu trocknen, mit Aceton auszuwaschen. Auffälligerweise löst sich die Verb. in k. W. äußerst langsam, schneller in h. Wasser. Sie bildet ein weißes, kristallinisches Pulver. BAUD (*Compt. rend.* **137**, (1903) 493).

		BAUD.
Al_2O_3	20.65	20.72
SO_3	64.78	64.60
H_2O	14.57	14.68
$Al_2O_3,4SO_3,4H_2O$	100.00	100.00

b) $Al_2O_3,5SO_3,12H_2O$. — Eine konz. wss. Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ wird auf Zusatz von wenig konz. H_2SO_4 weitgehend gefällt, auf Zusatz von mehr H_2SO_4 in viel geringerem Maße. Setzt man zu 5 ccm der Lsg. nur 0.3 ccm H_2SO_4, so hat der Nd. die Zus. $Al_2(SO_4)_3,22H_2O$, setzt man aber das gleiche Vol. S. zu, so besitzt er die Formel $Al_2O_2,5SO_3,12H_2O$. Bei 20 ccm S. auf 5 ccm Lsg. entsteht kaum noch eine Trübung, das Maximum der Fällung ist erreicht bei 1.5 ccm S. auf 5 ccm der Lsg. JEREMIN (*J. russ. phys. Ges.* 1888, [1] 468; *Ber.* **21**, (1888) (Ref.) 590).

c) $Al_2O_3,6SO_3,10H_2O$. (Nach SILBERBERGER $Al(SO_3H)_3,3.5H_2O$ d. h. *Aluminiumschwefelsäure.*) — Man erhitzt 5 g feingepulvertes $Al_2(SO_4)_3$ in einem weithalsigen Rundkolben mit 50 ccm konz. H_2SO_4, nachdem durch längeres Digerieren in der Kälte Lsg. eingetreten ist, unter häufigem Umschwenken auf freier Flamme, bis Ausscheidung eines weißen Nd. stattfindet. Zur Entfernung der überschüssigen H_2SO_4 läßt man nach dem Erkalten tropfenweise Ae. zufließen, saugt dann ab, wäscht mit 20 ccm Ae. nach und trocknet im Vakuum über H_2SO_4. — Wasserlösliches weißes Pulver, das sich an feuchter Luft schnell zersetzt. Zerfällt in wss. Lsg. ziemlich bald in $Al_2(SO_4)_3$ und H_2SO_4. Die Verb. ist komplex, doch gelang die Darst. des reinen Baryumsalzes nicht; die Fällung, welche mit $BaCl_2$ erhalten wurde, besaß das Atomverhältnis $Al_2O_3 : SO_3 : BaO = 1 : 5.3 : 4.2$. SILBERBERGER (*Monatsh.* **25**, (1904) 221).

		SILBERBERGER.	
Al_2O_3	13.38	13.56	13.41
SO_3	62.99	62.70	62.58
H_2O	23.63	23.36	
$Al_2O_3,6SO_3,10H_2O$	100.00	99.62	

E. *Aluminiumdithionat.* $Al_2(S_2O_6)_3,18H_2O$. — Aus $Al_2(SO_4)_3$ und BaS_2O_6. Das Filtrat liefert bei freiwilligem Eindunsten sehr kleine Kristalle; beim Verdampfen im Vakuum tritt Zers. ein. HEEREN (*Pogg.* **7**, (1826) 180). — Man zersetzt eine Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ mit der ber. Menge BaS_2O_6 oder digeriert gefälltes $Al(OH)_3$ bei gewöhnlicher Temp. mit einer Lsg. von $H_2S_2O_6$. Die erhaltene Fl. wird zuerst in gelinder Wärme, dann über H_2SO_4 konzentriert, und scheidet, nachdem sie Sirupkonsistenz angenommen hat, farblose, dünne durchsichtige Tafeln aus. — Aeußerst zerfließlich; ll. in W. sowie in absol. Alkohol. Schmilzt bei etwa 60° unter teilweiser Zers. zu einer farblosen Fl., die nach dem Erkalten kristallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen entweicht W. und SO_2, während bei Rotglut nur Al_2O_3 hinterbleibt. KLÜSS (*Ann.* **246**, (1888) 218).

		Klüss.
Al_2O_3	11.89	11.82
$3S_2O_5$	50.35	50.13
$18H_2O$	37.76	
$Al_2(S_2O_6)_3,18H_2O$	100.00	

F. *Aluminiumamidosulfat.* — Sll. in Wasser. Lindbom (*Lunds Universitets Årsskrift* **13**; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, (1878) 425).

G. *Ammoniumaluminiumsulfat.* a) *Basisches.* — Versetzt man die k. wss. Lsg. von Ammoniumalaun so lange mit NH_3, als sich der entstehende Nd. beim Schütteln gerade noch löst, so enthält die Lsg. eine Verb. von $(NH_4)_2SO_4$ mit dem basischen Sulfat $Al_2O_3,2SO_3$. Kristallisiert schwierig in Form einer Salzrinde, da die Fl. beim Stehen oder Verdünnen $Al_2O_3,2SO_3$ absetzt. Maus (*Pogg.* **11**, (1827) 81). — Fügt man zu der sd. wss. Lsg. von Ammoniumalaun eine unzureichende Menge NH_3, so enthält der Nd. 37.57 % Al_2O_3, 38.72 % SO_3, also auf 3 Mol. Al_2O_3 4 Mol. SO_3, außerdem enthält er NH_3 und H_2O. Riffault (*Ann. Chim. Phys.* **16**, (1821) 359). Riffault gibt die Formel $(NH_4)_2SO_4,3(Al_2O_3,SO_3),8H_2O$, ber. 37.4 Al_2O_3, 38.8 SO_3, Gmelin nimmt ein Mol. H_2O mehr an, nach Kraut besteht der Nd. vielleicht nur aus basischem Aluminiumsulfat, welches durch NH_4 verunreinigt ist; vgl. bas. Aluminiumsulfat, S. 608. — Erhitzt man $(NH_4)_2SO_4$ mit einem großen Ueberschuß von $Al_2(SO_4)_3$ und H_2O auf 190°, so wird eine, dem Alunit oder Löwigit (vgl. bas. Kaliumaluminiumsulfat) entsprechende Ammoniumverbindung abgeschieden. Mitscherlich (*J. prakt. Chem.* **83**, (1861) 470).

b) *Normales.* $(NH_4)_2SO_4,Al_2(SO_4)_3$. α) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — Man erhitzt das Hydrat mit $24H_2O$ zum Schmelzen und konzentriert es im Thermostaten bei 89°. Die Tension der sich ausscheidenden Kristalle beträgt bei 98° Atmosphärendruck. Beständig an der Luft; vermag unter geringer Erwärmung in das gewöhnliche Hydrat überzugehen. — Enthielt 23.42 % und 22.75 % H_2O, ber. 23.28 %. Marino (*Gazz. chim. ital.* **35**, 99, (1905) 362).

β) *Mit* 24 *Mol.* H_2O. *Ammoniumalaun.* — Natürlich als *Tschermigit.* Dana's Syst. 6. Aufl., S. 952. — Wird fabrikmäßig in analoger Weise wie der Kaliumalaun dargestellt. — Reguläre Oktaeder; von muscheligem Bruch. Ueber das Wachstum der Kristalle in übersättigten Lsgg. vgl. Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **80**, 888, 1007; *J. B.* **1875**, 44). — D. 1.631 im Mittel zahlreicher Bestimmungen (1.621, Schiff; 1.626, Kopp; 1.625, Playfair u. Joule; 1.642, Pettersson; 1.653, Buignet).

Wärmeausdehnung und D. bei verschiedenen Tempp. nach Spring (*Ber.* **17**, 408; *J. B.* **1884**, 65):

Temp.:		0	10	20	30	40	50	60	70°
D.:	I.	1.6427	1.6419	1.6411	1.6403	1.6401	1.6400		
	II.	1.6413	1.6412	1.6411	1.6410	1.6409	1.6401	1.6391	1.6377
Volumen:	I.	1.000000	1.000482	1.000960	1.001465	1.00162	1.00163		
	II.	1.000000	1.000067	1.000136	1.000204	1.000275	1.000652	1.001367	1.002251

I) war vorher auf 60 bis 70° erwärmt worden; bei II) war dies nicht geschehen. Unterläßt man die Erwärmung, so dehnt sich der Alaun beim Erhitzen bis 73° regelmäßig aus, trübt sich bei letzterer Temp., ohne daß sich hierbei das Volumen verändert, schmilzt bei 92°, erstarrt wieder bei 62° und zeigt nun bei 22° wieder das unveränderte Volumen (vgl. dagegen beim Kaliumalaun). Wiedemann (*Wied. Ann.* **17**, 561; *J. B.* **1882**, 37). Spätere Versuche von Spring (*Sur un nouveau Dilatomètre, Bruxelles* **1883**; *J. B.* **1883**, 52) ergaben den Ausdehnungskoeffizienten 0.00004571 zwischen 0 und 50°. Wird durch einen Druck von 20000 Atmosphären zwar komprimiert, nimmt aber nach Aufhören des Druckes wieder das ursprüngliche Vol. an. Spring (*Bull. Acad. Belg.* [3] **6**, 507; *Ber.* **16**, 2723; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 515; *J. B.* **1883**, 101). — Schmp. 92°. Tilden (*J. Chem. Soc.* 45, 266; *J. B.* 1884, 178). — Der Wasserverlust des feinpulverisierten Alauns war bei 20 bis 27° über konz. H_2SO_4 der folgende:

Wasserverlust in Mol.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
nach Stunden:	85	78.5	78.5	90	96	122	155	120	182	231

Wasserverlust in Mol.:	11	12	13	14	15	16	17	18	19
nach Stunden:	282	459	744	1121	1065	1024	969	964	9646

Mallet (*J. Am. Chem. Soc.* **4**, Septemberheft; *J. B.* **1882**, 277). — Aus der Dampfspannung des Kristallwassers schließt Müller-Erzbach (*Z. physik. Chem.* **2**, 539; *Ber.* **21**, 2222; *J. B.* **1888**, 336), daß neun Mol. H_2O lockerer gebunden sind als die drei

übrigen. Verliert bei 180 bis 190° 23 Mol. H_2O. LUPTON (*Chem. N.* **30**, (1874) 272). Bläht sich in der Hitze unter Verlust von W. zu einer porösen, schwammigen M. auf und hinterläßt bei starker Glühhitze reines Al_2O_3. Das im Ammoniumalaun enthaltene $(NH_4)_2SO_4$ verdampft weit schwieriger und erst bei höherer Temp., als es für sich allein verdampfen würde; bringt man $(NH_4)_2SO_4$ auf eine Unterlage von entwässertem Ammoniumalaun und erhitzt, so gelingt es, ersteres ohne Zers. des letzteren zu verflüchtigen. FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* 75, 803; *J. B.* **1872**, 80).

100 T. W. lösen bei 0° 2.9, bei 17.5° 8.74, POHL (*Ber. Wien. Akad.* 6, 597; *J. B.* **1851**, 339), bei 110.6°, dem Sdp. der gesättigten Lsg. 207.7 T. wasserfreies $(NH_4)_2SO_4,Al_2(SO_4)_3$. MULDER (*Scheikunde Verhandel. Rotterdam* **1864**, 91). Bei 25° lösen sich in einem l W. 91.9 g wasserfreies bzw. 191.9 g wasserhaltiges Salz. LOCKE (*Am. Chem. J.* **26**, 166; *C.-B.* **1901**, II, 757). — 100 T. W. lösen Ammoniumalaun, a) wasserfreien, b) kristallisierten, bei Temp.:

	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
a)	2.62	4.50	6.57	9.05	12.35	15.9	21.1	26.95	35.2	50.3	70.83
b)	5.22	9.16	13.66	19.29	27.3	36.5	51.3	71.97	103.1	187.8	421.9

POGGIALE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, (1843) 467). — Erstarrungstemperatur des Kryohydrates —0.2°; dasselbe enthält 4.2 % wasserfreien Alaun, d. h. auf ein Mol. desselben 528.8 Mol. H_2O. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [4] **49**, 1, 206, 266; Ausz. *Chem. N.* **31**, 49; *J. B.* **1875**, 67). — Spez. Leitfähigkeit $\times 10^8$ in Siemenseinheiten einer Lsg. von 1.75 % bei 16°: 90; einer solchen von 5.59 % bei 15°: 223. SVENSON (*Wied. Ann. Beibl.* 2, 46; *J. B.* **1878**, 143). — Die wss. Lsg. zersetzt sich bei starkem Erhitzen ähnlich wie Kaliumalaun.

	Berechnet von KRAUT.		RIFFAULT.	FORCHHAMMER.	STROMEYER.
$2NH_3$	34	3.75			3.73
Al_2O_3	103	11.36	11.91	11.24	11.60
$4SO_3$	320.3	35.29	36.04	35.90	36.06
$25H_2O$	450	49.60			48.39
$(NH_4)_2SO_4,Al_2(SO_4)_3,24H_2O$	907.3	100.00			99.89

STROMEYER (*Pogg.* **31**, (1834) 137; *Rammelsberg's Mineralchemie* 2, 272) untersuchte Ammoniumalaun von Tschermig.

H. *Hydroxylaminaluminiumsulfat.* $NH_2OH,H_2SO_4,Al_2(SO_4)_3$. — Kristallisiert aus der Lsg. der Komponenten im ber. Verhältnis. Reguläre Oktaeder und Würfeloktaeder. MEYERINGH (*Ber.* **10**, (1877) 1946).

	Angew. Sbst.	Berechnet.	MEYERINGH. Gefunden.
$NH_2.OH$	0.6866	0.0482	0.0487
Al_2O_3	0.1817	0.0199	0.0199
SO_3	1.3528	0.461	0.4605
H_2O	1.131	0.5203	0.5191

Aluminium und Selen.

A. *Aluminiumselenid.* Al_2Se_3. — Al vereinigt sich mit Se bei Glühhitze unter Feuererscheinung zu einem schwarzen Pulver, welches beim Polieren dunkel metallglänzend wird; riecht an der Luft nach H_2Se, entwickelt mit W. dieses Gas und scheidet rotes Se ab. WÖHLER. — Man bringt eine innige Mischung von Selen und Aluminiumpulver mittels eines brennenden Magnesiumbandes zur Rk. und bedeckt den Tiegel schnell. Die Rk. verläuft sehr heftig und glänzend. Nach dem Erkalten findet man unter einer schwarzen Schicht von unreinem Selenid einen gelblichgrauen Kuchen von geschmolzenem Al_2Se_3, welcher fadenartige Struktur besitzt, sich mit W. stürmisch zersetzt und schon an der Luft unter Entwicklung von H_2Se äußerst unbeständig ist. FONCÈZ-DIACON

(*Compt. rend.* **130**, (1902) 1315). Bestätigt von MATIGNON (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1393).

Eine wss. Lsg. von Kaliumpolyselenid gibt mit Aluminiumverbindungen einen fleischroten Nd., der bei Rotglut das Se verliert. BERZELIUS.

B. *Aluminiumselenit.* a) $4Al_2O_3,9SeO_2,36H_2O$. — Man fügt zu überschüssigem wss. $Al_2(SO_4)_3$ eine Lsg. von Na_2SeO_3, wobei ein amorpher, voluminöser Nd. entsteht, während ein Teil der H_2SeO_3 in Lsg. bleibt. — Leichtes Pulver, welches beim Trocknen sehr stark aufschwillt und ein sehr lockeres Al_2O_3 hinterläßt von dem 100 mg einen Tiegel von 30 ccm füllen. NILSON (*Research. on the Salts of Selenious Acid. Upsala* 1875, 78).

	Berechnet von KRAUT.		NILSON. Mittel.
$4Al_2O_3$	412	20.05	19.72
$9SeO_2$	999	48.61	48.28
$36H_2O$	644	31.34	
$4Al_2O_3,9SeO_2,36H_2O$	2055	100.00	

Verlor bei 100° 14.38 % H_2O; ber. für 16 Mol. 13.92 %.

b) $Al_2O_3,3SeO_2$. — BERZELIUS erhielt die Verb. durch Doppelzersetzung als amorphes Pulver, dessen Wassergehalt er nicht bestimmte.

α) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — 1. Durch Fällung als amorphes Pulver; enthielt, über H_2SO_4 getrocknet, 3 Mol. H_2O. MUSPRATT (*Chem. Soc. Quart. J.* 2, 52; *J. B.* 1849, 250). — 2. Man erhitzt das Heptahydrat mit acht bis zehn T. SeO_2 und 15 T. H_2O auf 230°, oder man erhitzt das Heptahydrat mit einer Lsg. von SeO_2, die mit dem gleichen Vol. H_2O verdünnt ist. — Weißes Pulver, u. Mk. als einzelne, wohl ausgebildete Oktaeder erkennbar. Unl. in W., löslich in Säuren. Verliert zwischen 100 und 125° 3.7 % H_2O. BOUTZOUREANO (*Ann. Chim. Phys.* [6] 18, (1889) 337).

		BOUTZOUREANO.	
Al_2O_3	20.95	21.04	21.09
SeO_2	68.05	67.9	
H_2O	10.98	11.06	10.94
$Al_2O_3,4SeO_2,3H_2O$	99.98	100.00	

β) *Mit* 7 *Mol.* H_2O. — 1. Man behandelt die Verb. a) mit 16.2 % ihres Gewichtes an H_2SeO_3, wobei sie kristallinisch wird. NILSON. — 2. Man digeriert die durch Na_2SeO_3 in einer Lsg. von Aluminiumsalz hervorgebrachte Fällung auf dem Wasserbade oder überläßt sie längere Zeit sich selbst. Sie verringert dabei ihr Volum, wird schwerer und setzt sich ab. — Mikrokristallinisches Pulver, bei starker Vergrößerung als hexagonale, von Rhomboedern begrenzte Prismen erkennbar, ähnlich dem Quarz. BOUTZOUREANO (*Ann. Chim. Phys.* [6] 18, (1889) 336). Wl. in Wasser. NILSON; unl. in Wasser. BOUTZOUREANO. Löslich in Säuren. — Verliert bei 100° 15 bis 16 % H_2O; beim Glühen hinterbleibt ein schwammiger Rückstand von Al_2O_3. BOUTZOUREANO. Verliert bei 100° 3.45 % H_2O; ber. für 1 Mol. 3.56 %. NILSON.

	Berechnet von BOUTZOUREANO.	NILSON. Mittel.	BOUTZOUREANO. Mittel.
Al_2O_3	18.28	18.15	18.87
SeO_2	59.36	58.32	59.09
H_2O	22.36		22.40
$Al_2O_3,3SeO_2,7H_2O$	100.00		100.36

c) $Al_2O_3,4SeO_2,3H_2O$. — Man erhitzt ein T. $Al_2O_3,3SeO_2,7H_2O$ mit acht bis zehn T. SeO_2 und ebensoviel H_2O auf 250°. — U. Mk. schöne, orthorhombische Prismen. Verändert sein Gewicht bei 100° nicht, gibt im Rohr W. ab, hinterläßt schließlich Al_2O_3. BOUTZOUREANO.

		Boutzoureano.	
Al_2O_3	17.08	17.52	
SeO_2	73.90	73.49	
H_2O	8.95	8.99	9.06
$Al_2O_3,4SeO_2,3H_2O$	99.93	100.00	

d) $2Al_2O_3,9SeO_2,12H_2O$. — Man behandelt die Verb. a) mit 81.02 % ihres Gewichtes, das heißt mit der zur B. von Biselenit nötigen Menge an H_2SeO_3. Erst beim Erwärmen und Einengen löst sich alles zu einer gummiartigen M., aus der bei Zusatz von W. diese Verb. kristallinisch niederfällt, während die Mutterlauge stark sauer bleibt. — Verliert bei 100° 1.82 % H_2O; ber. für 1 Mol. 1.27 %. Nilson.

	Berechnet von Kraut.		Nilson. Mittel.
$2Al_2O_3$	206	14.50	14.82
$9SeO_2$	999	70.30	70.12
$12H_2O$	216	15.20	
$2Al_2O_3,9SeO_2,12H_2O$	1421	100.00	

e) $Al_2O_3,6SeO_2$. — Von Berzelius durch Auflösen von b) in wss. H_2SeO_3 als amorphe, lösliche, gummiartige M. erhalten, deren Wassergehalt er nicht ermittelte.

α) Mit 2 Mol. H_2O. — Man erhitzt im zugeschmolzenen Rohr 1 T. $Al_2O_3,3SeO_2,7H_2O$ mit 10 T. SeO_2 und 7 bis 8 T. H_2O auf 130 bis 150°. — Weißes Pulver; u. Mk. monokline Blätter. Boutzoureano.

		Boutzoureano.	
Al_2O_3	12.87	12.91	13.00
SeO_2	82.80	82.71	
H_2O	4.45	4.38	4.53
$Al_2O_3,6SeO_2,2H_2O$	100.12	100.00	

β) Mit 5 Mol. H_2O. — Aus der Verb. a) und einem Ueberschuß von H_2SeO_3, 210.64 % betragend. — Aehnlich der Verb. d), verliert bei 100° 5.1 % H_2O; ber. für 2.5 Mol. 5.24 %. Nilson.

	Berechnet von Kraut.		Nilson. Mittel.
Al_2O_3	103	11.99	11.30
$6SeO_2$	666	77.53	77.15
$5H_2O$	90	10.48	
$Al_2O_3,6SeO_2,5H_2O$	859	100.00	

C. *Aluminiumselenat.* — Das normale Salz ist analog dem Sulfat und gibt unter den gleichen Bedingungen entsprechende basische Verbindungen. Berzelius.

D. *Ammoniumaluminiumselenat.* $(NH_4)_2SeO_4,Al_2(SeO_4)_3,24H_2O$. *Ammoniumselensäurealaun.* — Man löst Aluminiumhydroxyd in überschüssiger H_2SeO_4 und neutralisiert den Rest der H_2SeO_4 mit NH_3. Kristallisiert sehr schön. — Verliert beim Erhitzen das W., beim Glühen auch NH_3 und SeO_3 und hinterläßt sehr lockeres, hygroskopisches Al_2O_3; gef. 9.39 % Al_2O_3. Ekman u. Pettersson (*Atomgew. des Selens*, *Upsala* 1876; *Ber.* 9, 1210; *J. B.* 1876, 180). Vgl. auch Wohlwill (*Ann.* 114, (1860) 191); Fabre (*Compt. rend.* 105, (1887) 114). — D. 1.893. Pettersson.

Aluminium und Fluor.

A. $AlFl_2$. *Aluminiumsubfluorid.* — Ein solches, ev. als Doppelverbindung mit NaFl, soll angeblich durch Zusammenerhitzen von Kryolith mit metallischem Al entstehen. Weiße Salzmasse. Hampe (*Chem. Ztg.* 1889, 1; *J. B.* 1889, 462). Diese Angaben werden von Diehl (*Chem. Ztg.* 1889, 162; *J. B.* 1889, 463) als unrichtig erklärt, jedoch von Hampe (*Chem. Ztg.* 1889, 162) aufrecht erhalten. Hampe (*Chem. Ztg.* 1889, 29, 49; *J. B.* 1889, 463) behauptet auch die B. von $AlFl_2$ bei der Elektrolyse von Kryolith.

B. *Aluminiumfluorid.* $AlFl_3$. a) *Wasserfrei.* — Natürlich als *Fluellit* (Dana's *Syst.* 6. Aufl. S. 178) in durchscheinenden Oktaedern des rhombischen Systems.

α) *Darstellung.* — 1. Auf beginnende Rotglut erhitztes Al_2O_3 absorbiert den Dampf der HFl unter Entweichen von H_2O; hierbei verdoppelt sich das Volum; die quantitative Durchführung dieser Umwandlung gelingt schwierig. Brunner (*Pogg.* 98, 488; *J. B.* 1856, 338). Erhitzt man das in dieser Weise oder durch Auflösen von Al_2O_3 in wss. HFl erhaltene $AlFl_3$ in einem Kohlerohr unter Durchleiten von H zur Weißglut, so verdampft die Hauptmenge und verdichtet sich dann zu Kristallen. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 48, 79; *J. B.* 1856, 301). Glüht man Al_2O_3 heftig im Dampfe feuchter HFl, so bilden sich Kristalle von $AlFl_3$ und von Korund. Hautefeuille (*Ann. Chim. Phys.* [4] 4, 153; *J. B.* 1864, 206). Durch Entwässern und Sublimieren der wasserhaltigen Verb. erhält man es in schönen Rhomboedern mit Winkeln von 88°20′ bis 88°30′. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, (1861) 333). — 2. Schmilzt man ein äquimolekulares Gemenge von $Al_2(SO_4)_3$ und Kryolith, wäscht aus und destilliert das zurückbleibende amorphe $AlFl_3$, aus einer Retorte in einem Strome von H, so erhält man Kristalle von $AlFl_3$. Deville. — 3. Ein Gemenge von Al_2O_3 und Flußspat wird in einem Kohleschiffchen auf Gußeisenschmelzhitze erhitzt und mit gasförmigem HCl behandelt, wobei $CaCl_2$ und $AlFl_3$ entsteht. Deville (*Compt. rend.* 43, 970; *J. B.* 1856, 301). — 4. Durch Glühen von $Al_2(SO_4)_3$ mit $MgFl_2$. Cossa u. Pecile (*Ber.* 10, 1097; *J. B.* 1877, 252). — 5. Bildet sich bei der Zers. von $SiFl_4$ durch Al; kann von beigemengtem Si durch eine Mischung von HFl und HNO_3 getrennt werden. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 48, 79; *J. B.* 1856, 341). — 6. Durch Sinternlassen einer Mischung von 5 T. NaFl und 13 T. $Al_2(SO_4)_3$ und Ausziehen der M. mit Wasser. Strakosch u. Co. u. C. O. Weber (*D. R.-P.* 37079 (1885); *Ber.* 20, (1887) 29 (Ref.); *J. B.* 1887, 1559). — 7. $SiFl_4$ wirkt bei Glühhitze schnell auf Al_2O_3 ein unter B. von $AlFl_3$. Troost u. Hautefeuille (*Compt. rend.* 75, 1819; *J. B.* 1872, 226).

β) *Eigenschaften.* — Thermochemisches vgl. bei den Hydraten. — Schöne große Rhomboeder, Deville (*Instit.* 1859, 143; *J. B.* 1859, 145); häufig nach Art der Kochsalzwürfel zu Gruppen vereinigt, farblos und sehr wenig lichtbrechend. Verflüchtigt sich bei heller Rotglut. Deville. — D. 3.065 bis 3.13. Bödeker. — Wird durch W. und Säuren nicht, durch sd. H_2SO_4 kaum angegriffen; wird durch sd. wss. KOH nicht verändert. CaO zerlegt bei Weißglut, schmelzendes Na_2CO_3 zersetzt bei Hellrotglut; hierbei verdampft ein Teil des Fl als NaFl. Deville. Die Kristalle werden beim Glühen im Wasserdampf undurchsichtig, zerbrechlich und verwandeln sich völlig in Al_2O_3. Schuch (*Ann.* 126, 108; *J. B.* 1863, 193). — Beim Glühen mit B_2O_3 entstehen Kristalle von Aluminiumborat. Frémy u. Feil (*Compt. rend.* 85, 1029; *C.-B.* 1878, 12). — $COCl_2$ reagiert weder in der Hitze noch in der Kälte. v. Bartal (*Z. anorg. Chem.* 56, (1907) 52).

Deville fand 31.5 und 32.4% Al; ber. 32.54%.

b) *Wasserhaltiges.* — Die Lsg. von Al_2O_3 in wss. HFl liefert beim Eindampfen zunächst einen Sirup, dann eine sich leicht ablösende, gummiartige M., welche geschmacklos ist und sich langsam in k., schneller in h. W. auflöst. Berzelius (*Pogg.* 1, (1824) 23). Wird durch Einw. von $Al_2(SO_4)_3$ auf $CaFl_2$, Friedel (*Bull. soc. chim.* [2] 21, (1874) 241), auf $MgFl_2$, Cossa u. Pecile (*Ber.* 10, (1877) 1099), bei gewöhnlicher, schneller bei erhöhter Temp. erhalten. Bildet sich auch bei Einw. von H_2SiFl_6 auf Al_2O_3 oder Kaolin, falls letztere im Ueberschuß angewandt werden; hierbei wird das anfänglich entstehende Aluminiumsilicofluorid unter Fällung von SiO_2 wieder zersetzt.

Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1861) 330). — Hinterläßt beim Glühen unter Verlust von HFl basisches Aluminiumfluorid, welches sich dann nicht weiter verändert. Berzelius. Beim Glühen in Wasserdampf zerlegt es sich vollständig in Al_2O_3 und HFl. Schuch. — *Thermochemisches:* $2(Al(OH)_3,3HFl,aq)$: 3×23.415 Kal. Pettersson (*Z. physik. Chem.* **5**, 259; *J. B.* **1890**, 276). Lösungswärme von $AlFl_3,3.5H_2O$ bei 15°: —3.33 Kal.; von $2AlFl_3,H_2O$: 51.15 Kal. bei 15°; Bildungswärme: $2AlFl_3$ (fest) + H_2O (gasförm.) = $2AlFl_3,H_2O$ (fest) + 33.33 Kal.; desgl. wenn H_2O (flüss.): 23.68 Kal. Baud (*Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 60; auch *Compt. rend.* **135**, (1902) 1337).

α) *Mit* 0.5 *Mol.* H_2O. — Vgl. γ).

β) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Durch Eindampfen irgend einer, am besten verd. Lsg. von $AlFl_3$ zur Trockne. Löst sich völlig in w. Wasser. Mazzucchelli (*Atti dei Linc.* [5] **16**, I, 775; *C.-B.* **1907**, II, 515).

		Mazzucchelli (Mittel).
Al	26.50	26.0
Fl	55.90	
H_2O	17.60	17.3
$AlFl_3,H_2O$	100.00	

γ) *Mit* 3 *und* 3.5 *Mol.* H_2O. — 1. Aus der schwach alkal. Lsg. (vgl. oben) beim Einengen als Kristallpulver, welches leicht W. verliert und bei Rotglut wasserfreies $AlFl_3$ hinterläßt; dieses verdampft bei stärkerem Erhitzen, jedoch nicht ohne einen kleinen Rückstand von Al_2O_3 zu hinterlassen. Deville. — 2. Die konz. Lsg. von $Al(OH)_3$ in wss. HFl wird mit dem doppelten Vol. A. gefällt; man erhält hierbei ein Oel, welches allmählich dickflüssiger wird und schließlich kristallinisch erstarrt. Dieses Hydrat enthält 7 Mol. H_2O auf 2 Mol. $AlFl_3$ und ist ll. in W. Die Lsg. reagiert sauer gegen Lackmus, neutral gegen Helianthin. Das Hydrat bleibt im Vakuum über H_2SO_4 oder P_2O_5 unverändert; bei 100° verliert es 4 Mol. H_2O, zwischen 150 und 170° ein Mol. und zwischen 210 und 250° abermals ein Mol. Das zurückbleibende $2AlFl_3,H_2O$ zersetzt sich bei lebhafter Rotglut nicht. Im Strom von H sublimiert wasserfreies $AlFl_3$ unter teilweiser Zers. und B. von basischem Fluorid. Baud. In trockenem Zustande ist dieses Hydrat beständig, bei Ggw. von W. zersetzt es sich aber zu $AlFl_3,3H_2O$, welches nach Mazzucchelli die gewöhnliche Hydratform darstellt (vgl. c). — Enthielt 59.7% $AlFl_3$, 40.3% H_2O; ber. für $AlFl_3,3.5H_2O$ 57.29% und 42.71%. Deville.

δ) *Mit* 8.5 *Mol.* H_2O. — Wird aus verd. Lsgg. unterhalb 0° erhalten. Entsteht auch beim Lösen von 42 T. Aluminiumacetat und 66 T. HFl von 40% in 75 T. H_2O. Aggregate durchsichtiger Kristalle, die leicht in $AlFl_3,3H_2O$ übergehen. Mazzucchelli.

		Mazzucchelli (Mittel).
Al	11.42	11.86
Fl	24.07	
H_2O	64.51	64.43
$AlFl_3,8.5H_2O$	100.00	

c) *Wässrige Lösung.* — Darstellung vgl. oben, Deville. Eine konz. Lsg. erhält man durch kurzes Kochen von 42 g Aluminiumacetat, welches 54% Al_2O_3 enthält, mit 100 ccm W. unter Zusatz von 66 g wss. HFl von 40%. Filtriert man die so erhaltene Lsg., so bedeckt sich das Filtrierpapier mit einer gelatinösen Schicht, welche mit der Zeit in eine gummiartige, weiße M. übergeht, die nicht mehr völlig in W. löslich ist. Auch beim Stehen tritt Abscheidung einer gelatinösen M. ein, welche ungefähr die Zus. $AlFl_3,3H_2O$ besitzt. Mazzucchelli. — Das Mol.-Gew. in wss. Lsg. ist trotz geringer Dissoziation größer, als der Formel $AlFl_3$ entspricht. Speranski (*J. russ. phys. Ges.* **24**, I, 304; *J. B.* **1893**, 298). — Die wss. Lsg. nimmt Aluminiumhydroxyd auf und hinterläßt dann beim Abdampfen

eine basische Verb. als durchscheinende Gallerte, die zu einer gummiartigen M. eintrocknet. BERZELIUS.

C. *Aluminiumfluorwasserstoffsäure.* a) $2HFl,3AlFl_3,5H_2O$. — Sättigt man wss. HFl zur Hälfte mit $Al(OH)_3$, so entsteht eine saure Fl., aus welcher durch Zusatz von A. eine ölige Verb. gefällt wird, welche bald kristallinisch erstarrt. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1861) 329).

		DEVILLE.
$3AlFl_3$	66.2	65.4
2HFl	10.4	10.5
$10H_2O$	23.4	24.1
$2HFl,3AlFl_3,10H_2O$	100.0	100.0

b) $HFl,2AlFl_3,5H_2O$. — Dampft man die wie bei a) erhaltene saure Fl. ab, so entweicht HFl und der kristallinische Rückstand besitzt nach dem Waschen mit sd. W. und Trocknen an der Luft die Zus. b). DEVILLE.

		DEVILLE.
$2AlFl_3$	60.8	59.0
HFl	7.1	8.8
$5H_2O$	32.1	32.2
$HFl,2AlFl_3,5H_2O$	100.0	100.0

D. *Ammoniumaluminiumfluorid.* a) $2NH_4Fl,AlFl_3,1.5H_2O$. — Entsteht beim Eingießen einer Lsg. von NH_4Fl in eine solche von $AlFl_3$, auch wenn ersteres im Ueberschuß ist. Bildet zuerst einen gelatinösen Nd., der bald dichter wird und sich am Boden des Fällungsgefäßes ansammelt. Löst sich bei 16° in 100 T. Wasser. Lösungswärme —17.09 Kal. BAUD (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1337; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 66).

b) $3NH_4Fl,AlFl_3$. — 1. Digeriert man Aluminiumhydroxyd mit wss. NH_4Fl, so entwickelt sich ein Teil des NH_3 und das Hydroxyd verwandelt sich in eine durchscheinende Gallerte, welche beim Trocknen zu einem weißen Pulver zerfällt und beim Erhitzen zuerst NH_3, darauf saures Ammoniumfluorid entwickelt und basisches Aluminiumhydroxyd hinterläßt. — Löst sich etwas in W., durch NH_3 oder NH_4Fl wird die Lsg. gefällt. BERZELIUS. — 2. Man trägt frisch gefälltes $Al(OH)_3$ in kleinen Anteilen in h., ziemlich konz. Lsg. von NH_4Fl ein; zuerst tritt momentane Lsg. ein, bald aber bildet sich ein gallertartiger Nd. vom Aussehen des $Al(OH)_3$, der sich beim Eindampfen schnell zu Boden setzt. Abzupressen und mit verd. A. zu waschen, da in W. nicht unwesentlich löslich. Die Lsg. wird durch Zusatz von NH_3 nicht gefällt. VON HELMOLT (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 127).

		v. HELMOLT.	
NH_4	27.65	27.54	
Al	13.97	13.93	13.90
Fl	58.38	58.66	
$3NH_4Fl,AlFl_3$	100.00	100.13	

E. $Al_2(SO_4)Fl_4$. *Aluminiumfluorosulfat.* — Bleibt in Lsg., wenn man eine Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ in der Wärme mit Flußspatpulver behandelt, wobei sich $CaSO_4$ ausscheidet. GRABAU (*Z. angew. Chem.* **1889**, 149; *J. B.* **1889**, 2609). — Vgl. a. unter c, δ) S. 561.

Aluminium und Chlor.

Uebersicht:

A. *Aluminiumsubchlorid* (?). — 1. Entsteht in siliciumhaltigem Zustande, wenn man metallisches Al mit $AlCl_3$ in einem mit CO_2 gefüllten Glasrohr auf die Temp. des Schwefeldampfes erhitzt. Das Al bedeckt sich hierbei mit einer braunen M., die Wände des Glasrohres mit einer metallisch glänzenden Schicht. Sublimiert man nachher das überschüssige $AlCl_3$ durch Erhitzen im Strome von H ab, so hinterbleibt das angebliche Subchlorid als graues, bräunliches Pulver, welches mit Wasser H entwickelt. FRIEDEL u. ROUX (*Compt. rend.* **100**, 1191; *J. B.* **1885**, 474). — NILSON u. PETTERSSON (*Z. physik. Chem.* **2**, 657; *J. Chem. Soc.* **53**, 829; *J. B.* **1888**, 140) bestreiten die Richtigkeit dieser Versuche. — 2. Ein hydratisches Subchlorid soll bei der Einw. von metallischem Al auf eine Lsg. von $AlCl_3$ unter Entw. von H entstehen. FORMENTI u. LEVI (*Boll. Chim. Farm.* **40**, 689; *C.-B.* **1901**, II, 1298; *Gazz. chim. ital.* **32**, I, (1902) 34).

B. *Aluminiumchlorid.* a) *Basisches.* α) *Wasserfrei.* — Man leitet unterhalb dunkler Rotglut ein Gemisch von O und Dämpfen von $AlCl_3$ über Al. Sobald Erglühen eintritt erhitzt man nicht weiter, da die Rk. dann spontan verläuft. Das Aluminiumstück verwandelt sich hierbei in farblose, dünne Blättchen, die wie die Blätter eines Buches übereinander liegen bleiben, bei geringem Anstoß aber zerfallen. Der Chlorgehalt ist verschieden, aber um so geringer, je höher die Temp. bei der Darst war. Es wurden Prodd. beobachtet, welche auf ein At. Cl, 1.3 bis 3.75 At. O enthielten, welche aber wohl kein freies Al_2O_3 einschlossen, da sie sich äußerst leicht in verd. Säuren und Alkalien lösten, allerdings um so leichter, je mehr Cl sie enthielten. Mit W. zersetzen sie sich. Sie sind weiß, kristallinisch und wirken um so stärker auf das polarisierte Licht, je chlorärmer sie sind. Beim Erhitzen auf Rotglut verlieren sie sämtliches Chlor. HAUTEFEUILLE u. PERREY (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1219).

β) *Wasserhaltig.* 1. $6Al(OH)_3,AlCl_3,6H_2O$. — Al löst sich in wss. $CuCl_2$ schon in der Kälte. Bei Anwendung einer Lsg. von 7.81 % $CuCl_2$ erhält man eine Lsg., welche auf 2 Mol. $Al(OH)_3$ 3 Mol. $AlCl_3$ enthält, bei Anwendung einer Lsg. von 31.25 % $CuCl_2$ eine solche, welche auf 1 Mol. $Al(OH)_3$ 4 Mol. $AlCl_3$ enthält. Diese Produkte kristallisieren aber nicht und sind als Mischungen zu betrachten. Zur Darst. einer reinen Verb. versetzt man eine Lsg. von 31.25 % $CuCl_2$ mit Al, filtriert, sobald sämtliches Cu als Metall ausgefallen ist, dieses ab, setzt dann einen Ueberschuß von Al zum Filtrat und erhitzt dieses allmählich auf 100°, bis sich keine neuen Mengen von Al mehr lösen. Die Entw. von H ist bei höherer Temp. lebhaft; das verdampfende W. ist zu ersetzen. Die so erhaltene Lsg. kristallisiert nicht ohne weiteres. Man engt sie bis zur Sirupsdicke ein und erhitzt den Sirup auf einer Glasplatte auf 40 bis 50°, wobei eine sehr weiße schuppige M. entsteht. — Aus der Lsg. wird durch Zusatz sehr geringer Mengen von H_2SO_4 in reichlichen Mengen $Al(OH)_3$ abgeschieden. Ebenso wirken fällend die Sulfate des Na, K, NH_4, Mg, Zn, Cu, Fe, nicht dagegen die Chloride des K, Na, NH_4, Ba, Cu, NH_4Br oder KNO_3, sowie NH_4NO_3, auch nicht beim Kochen. TOMMASI (*Bull. soc. chim.* [2] **37**, (1882) 443).

	Berechnet.	TOMMASI. Gefunden.
Al	14.93	14.86 bis 14.98
Cl	27.69	27.37 bis 27.73

2. *Chlorid des sog. Trialuminiumhydroxyds.* $Al_6O_{14}H_{10},HCl$. — Löst man 1 T. $Al_6O_{14}H_{10}$ (vgl. S. 597) in 9.22 T. HCl von 1 %, so erhält man bereits in der Kälte innerhalb weniger Minuten eine viskose, opalisierende, aber völlig homogene Fl.; diese gelatiniert nach einigem Stehen, kann jedoch durch Schütteln wieder verflüssigt werden. In verdünnterer Form gelatiniert sie nicht; in 2 %iger z. B. bildet sie eine opalisierende, sauer reagierende, filtrierbare Fl., die unbegrenzt haltbar ist. Verdampft man

sie, so erhält man eine gummiartige M., die farblos, durchsichtig und in W. ll. ist und bei 100° getrocknet die Zus. $Al_6O_{14}H_{10},HCl$ besitzt. — Die wss. Lsg. wird zum Gerinnen gebracht durch Zusatz von Salzlösungen, wie NH_4Cl, $AlCl_3$, oder von konz. Säuren, wie HCl oder HNO_3, besonders leicht durch Sulfate oder H_2SO_4; auch Alkalihydroxyde oder -karbonate fällen die Lsg., ohne daß der Nd. sich, wenigstens in der Kälte, in einem Ueberschuß des Fällungsmittels löst. Bei diesen Fällungen bildet sich in geringer Menge immer gewöhnliches $AlCl_3$. — Dialysiert man die Lsg., so läßt sich ein Teil des Cl als $AlCl_3$ entfernen, ein anderer aber ist fest gebunden und z. B. durch $AgNO_3$ nicht nachweisbar, ohne daß vorher das Hydroxyd ausgefällt ist. Die im Dialysator zurückbleibende Fl. gibt beim Eindampfen eine durchsichtige, chlorhaltige M., die in W. unl., in verd. HCl ll. ist, wobei wieder eine Lsg. von den ursprünglichen Eigenschaften entsteht. SCHLUMBERGER (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 56).

	Berechnet.	SCHLUMBERGER. Gefunden.
Al_2O_3	70.75	70.20
Cl	8.21	7.70

b) *Normales.* $AlCl_3$. α) *Wasserfreies.* I. *Darstellung.* — 1. Erhitzt man Aluminiumpulver in einem Strome von Chlorgas zum Glühen, so verbrennt es zu $AlCl_3$, welches hierbei sublimiert; Blattaluminium entzündet sich in einer Atmosphäre von Cl nicht von selbst, WÖHLER (*Ann.* **116**, (1860) 256); doch kann man es zur Entzündung bringen, wenn man es um eine Klaviersaite aus Messing wickelt, an welcher unechtes Blattgold hängt. BÖTTGER (*Polyt. Notizbl.* 19, 257; *J. B.* **1864**, 206). — Man leitet Cl über Aluminiumblech, welches sich in einem Rohr von 40 bis 50 cm Länge und 1.5 cm Weite befindet; Erwärmung ist nur zu Anfang nötig. Das $AlCl_3$ sublimiert in ein zweites Rohr, welches über das erste übergeschoben wird. GUSTAVSON (*J. prakt. Chem.* [2] **63**, 110; *C.-B.* **1901**, I, 814). — 2. Man erhitzt eine Legierung von 90 T. Fe und 10 T. Al im Chlorstrom und reinigt das erhaltene Chloridgemenge durch nochmalige Destillation über Eisenspäne. WARREN (*Chem. N.* **60**, 158; *J. B.* **1889**, 436). — 3. In trockener gasförmiger HCl wird Al matt und verschwindet unter Gasentwicklung; mit fl. wasserfreier HCl bildet es eine farblose Lsg. GORE (*Phil. Mag.* (4) **29**, (1865) 541). — Man leitet gasförmige HCl über Al, welches in einem Schwefelbade erhitzt wird. ASKENASY (*D. R.-P.* 76909 (1894); *J. B.* **1894**, 595). — Man leitet zu Al, welches sich auf einem Teller unter einer doppelt tubulierten Glasglocke befindet, HCl, wirft dann ein fast zum Schmelzen erhitztes Aluminiumstückchen hinein, welches die Rk. einleitet, die sich dann bei weiterem Zuleiten von HCl von selbst fortsetzt. ESCALES (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 909; *J. B.* **1897**, 807). — 4. Man erhitzt eine Legierung von Cu mit 14 bis 40 % Al in feinpulverisiertem Zustande in einer Graphitretorte im Strom von HCl. Das so erhaltene $AlCl_3$ ist frei von Fe und Si. MABERY (*Ber.* **22**, (1889) 2658). — 5. Al reduziert bei starker Glühhitze KCl zu Kalium, H. ROSE, vgl. *Chemisches Verhalten des Al*, S. 580, sowie NaCl zu Na unter B. von $AlCl_3$, wenigstens zeigen sich beim Zusammenschmelzen von Al und NaCl bei starker Glühhitze Natriumflämmchen. MICHEL (*Kristallis. Aluminiumverbindungen, Göttingen* **1860**, 23). Es reduziert unter B. von $AlCl_3$ in der Hitze $ZnCl_2$, FLAVITZKY (*Ber.* **6**, 193; Korr.; *J. B.* **1873**, 259); es reduziert auch den Dampf des $HgCl_2$, COSSA (*N. Cimento* [2] **3**, 228; *C.-B.* **1870**, 615), wirkt aber nicht auf $MgCl_2$. WÖHLER, FLAVITZKY. — 6. Al_2O_3 verwandelt sich in fl. wasserfreier HCl in $AlCl_3$, ohne sich aufzulösen. GORE. — 7. Al_2O_3 gibt in gasförmigem Cl bei beginnender Weißglut merkliche Mengen von $AlCl_3$. WEBER (*Pogg.* **112**, (1861) 619). — 8. Man leitet über ein Gemenge von Al_2O_3 und Kohle bei mäßiger Rotglut Cl, welches schnell und vollständig absorbiert wird; hierbei entsteht $AlCl_3$ und CO. OERSTEDT (*Oefvers. K. Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1824**, 25, 15;

Berzel. J. B. 6, 118). Auch gasförmige HCl bildet mit diesem Gemenge $AlCl_3$, jedoch erst bei höherer Temp. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **43**, (1855) 23). Zur Darst. formt man ein Gemenge von 100 T. Al_2O_3 und 40 T. Kohle, Deville, mit Hilfe von Stärkekleister, Wöhler, von Oel oder Goudron, Deville, zu Cylindern, welche man trocknet und in Kohlepulver eingebettet ausglüht. Man füllt sie noch heiß in ein Porzellanrohr, Wöhler, oder in eine tubulierte Thonretorte mit kurzem Halse, Deville, und verbindet einerseits mit einem Chlorentwicklungsapparate, andererseits mit einer tubulierten Vorlage mit Gasableitungsrohr; sobald der Apparat mit Cl gefüllt ist, erhitzt man zum Glühen. Das von CO fortgeführte $AlCl_3$ verdichtet sich teils als Pulver in der Vorlage, teils als feste M. am Ende des Porzellanrohrs. Wöhler. — Nach Bunsen (*Pogg.* **92**, 648; *J. B.* **1854**, 328) füllt man des Gemenge von Al_2O_3 und Kohle in einen $1^1/_2$ bis 2 l fassenden Glaskolben, der mit Lehm und Hammerschlag dick beschlagen und derart in einen geräumigen Ofen gelegt ist, daß der Hals aus der mit Lehm vermauerten Ofentür gegen 12 cm in horizontaler Lage hervorragt. Ueber diesen Hals wird der Hals eines zweiten Kolbens gesteckt, der zur Aufnahme des sublimierenden $AlCl_3$ dient. Der als Vorlage dienende Kolben trägt gegenüber der Halsöffnung eine Durchbohrung, durch welche ein Verbrennungsrohr bis in die Mischung von Al_2O_3 und Kohle eingeführt wird. Man erhitzt den im Ofen liegenden Kolben auf schwache Rotglut und leitet getrocknetes Cl ein, worauf das $AlCl_3$ leicht in die Vorlage sublimiert. — Ueber die von Deville benutzte Apparatur vgl. *Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1856) 438. Das entweichende CO, welches man durch Anzünden unschädlich macht, enthält etwas $SiCl_4$ und vielleicht Phosgen. Deville. Enthält das Al_2O_3 als Verunreinigung K_2SO_4, so wird beim Glühen mit Cl und Kohle K_2S, darauf S_2Cl_2 gebildet, welches sich dem $AlCl_3$ beimengt. Liebig. Das in dieser Weise dargestellte $AlCl_3$, ebenso das nach Darst. 1) gebildete, Weber (*Pogg.* **103**, 269; **104**, 421; *J. B.* **1857**, 158; **1858**, 139), ist gelblich, weich, jedoch kristallinisch, Oerstedt, blaß grüngelb, Wöhler, citronengelb und wachsglänzend, Liebig, welche Färbung durch ein für sich nicht bekanntes Aluminiumsulfochlorid, in geringem Maße durch $FeCl_3$ oder freies Cl bedingt ist. Weber. Zur Reinigung bringt man das gefärbte Chlorid mit Aluminiumpulver in ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr, biegt dasselbe knieförmig und schmilzt auch das andere Ende zu; hierauf erhitzt man, wodurch das $AlCl_3$ infolge des vermehrten Druckes zum Schmelzen gebracht wird und sich in Berührung mit dem Al allmählich entfärbt. Hierauf sublimiert man in den anderen Schenkel des Rohres. Weber. Auch Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 251) reinigt durch Sublimation über Aluminiumfeilspänen, was aber unter gewöhnlichem Luftdruck nur unvollkommen gelingt. Deville reinigt, ebenfalls weniger vollständig, durch Sublimation über metallisches Fe, welches das $FeCl_3$ in nicht flüchtiges $FeCl_2$ verwandelt und auch das S_2Cl_2 als FeS und $FeCl_2$ bindet. — Bei der fabrikmäßigen Darst. aus Al_2O_3, Kohle und HCl hält man vorteilhaft alle Gase, welche oxydierend wirken können, fern; man erreicht dies durch Anheizen mit Generatorgas, indem man die HCl erst zur Einw. bringt, wenn die M. glühend ist. Faure (*D. R.-P.* 62907 (1891); *Ber.* 25, (1892) (Ref.) 816). — 9. Man leitet ein Gemenge von HCl und Naphtalindampf über erhitztes Al_2O_3. Faure (*Compt. rend.* **107**, 339; *C.-B.* **1888**, 1152). — Man sättigt Petroleum bei möglichst niedriger Temp. mit Cl oder gasförmigem HCl und leitet die Dämpfe der so erhaltenen Fl. über Al_2O_3, welche in thönernen Retorten auf Rotglut erhitzt wird. Das $AlCl_3$ destilliert ab. Warren (*Chem. N.* 55, 192; *J. B.* **1887**, 381). — Durch Erhitzen von Al_2O_3 in einem Strome von dampfförmigem CCl_4. Demarçay (*Compt. rend.* **104**, 111; *J. B.* 1887, 380); L. Meyer u. Wilkens (*Ber.* **20**, (1887) 681); Warren (*Chem. N.* 55, 192; *J. B.* **1887**, 381); letzterer verwendet auch Chlornaphtalin. — 10. Durch Glühen von Al_2O_3 in dampfförmigem CS_2 dargestelltes Al_2S_3 wird durch Erhitzen in gasförmigem HCl in Chlorid verwandelt. Auch wenn man HCl durch CS_2 leitet und in dem Gemenge beider Gase Al_2O_3 glüht, wird $AlCl_3$ gebildet. Curie (*Chem. N.* **28**, 307; *C.-B.* **1874**, 275). — 11. Man glüht Al_2O_3 mit überschüssigem Ammoniumchlorid, H. Rose (*Pogg.* **74**, (1848) 569); mit PCl_3, Weber, Daubrée; mit dampfförmigem BCl_3 oder $SiCl_4$, Troost u. Hautefeuille (*Compt. rend.* **75**, (1872) 1710, 1819); hierbei entsteht $AlCl_3$ bzw. $AlCl_3,PCl_3$.

II. *Physikalische Eigenschaften.* — Blendend weiße Kristalle, Weber; farblose, durchsichtige, hexagonale, anscheinend rhomboedrische Tafeln. Deville u. Troost. — In schönen Kristallen erhältlich durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf die Temp. des Quecksilberdampfes. Die Kristalle

sind groß und durchsichtig, optisch nicht streng einachsig sondern wahrscheinlich pseudohexagonal, weicher als Gips, dem sie im übrigen in Glanz und Durchsichtigkeit gleichen. FRIEDEL u. ROUX (*Compt. rend.* **100**, 1191; *J. B.* **1885**, 473). Nach DEVILLE u. TROOST hexagonale, anscheinend rhomboedrische Tafeln. — *Bildungswärme:* (Al_2,Cl_6): 321.87 Kal.; (Al_2Cl_6,aq): 153.69 Kal.; (Al_2,Cl_6,aq): 475.56 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, 233, 283; **12**, 85, 271; *J. B.* **1875**, 79). ($Al(OH)_3$,3HCl verd.): 18.6 Kal. BERTHELOT (*Annuaire du Bur. des Longitudes*, **1877**, 395; Ref. *Wied. Ann.* **1**, (1877) 666; *J. B.* **1877**, 133). — Unter Atmosphärendruck verdampfen kleine Mengen von $AlCl_3$ beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen, während größere Mengen bei starkem und schnellem Erhitzen zuerst schmelzen und dann sieden. Die Dämpfe verdichten sich zwischen 180 und 185°. LIEBIG (*Ann.* **17**, (1836) 43). Bei einem Druck von 2.5 Atmosphären liegt der Schmp. zwischen 186 und 190°. FRIEDEL u. CRAFTS (*Compt. rend.* **106**, 1764; *J. B.* **1887**, 131). Im geschlossenen Rohr liegt der Schmp. bei 193 bis 194°. SEUBERT u. POLLARD (*Ber.* **24**, (1891) 2575).

Siedepunkt bei verschiedenen Drucken nach FRIEDEL und CRAFTS:

Druck in Atm.	0.33	0.41	0.57	0.99	2.37	2.64	3.60
Sdp.:	167.8°	171.1°	175.7°	182.7°	204.2°	207.5°	213.0°

Dampfdichte bei 350° 9.34, bei 440° 9.34; ber. für Al_2Cl_6 9.25. DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **45**, 821; *Ann.* **105**, 213; *J. B.* **1857**, 11). Zwischen 218 und 432° verhält sich das Chlorid wie ein vollkommenes Gas von der Formel Al_2Cl_6 (gef. DD. im Mittel von 21 Versuchen, welche bei Drucken von einer bis etwa 2.5 Atm. ausgeführt wurden: 9.19). Es zeigt hier noch keine Spur von Dissoziation. FDIEDEL u. CRAFTS. Nach NILSON u. PETTERSSON (*Z. physik. Chem.* **4**, 206; *J. B.* **1889**, 130) sind jedoch die Werte von FRIEDEL u. CRAFTS nur zufällige, da das Chlorid von seinem Sdp. bis 800° zunehmend dissoziiert; oberhalb 800° aber entspricht die DD. konstant der Formel $AlCl_3$ und zeigt selbst bei 1600° noch keine wesentliche Abweichung.

Temp.:	758°	835°	943°	1117°	1244°	1260°
DD.	4.802	4.542	4.557	4.269	4.247	4.277

Von etwa 1117° scheint eine geringe Zers. einzutreten. NILSON u. PETTERSSON (*Z. physik. Chem.* **1**, 459; *J. B.* **1887**, 69). Demnach entspricht das Mol. unterhalb 440° der Formel Al_2Cl_6, dissoziiert zwischen 440 und 600° und entspricht oberhalb dieser Temp. der Formel $AlCl_3$. FRIEDEL (*Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, 171; *J. B.* **1891**, 121). — In Pyridinlösung zeigt $AlCl_3$ einfaches Mol. WERNER (*Z. anorg. Chem.* **15**, 1; *J. B.* **1897**, 712). — Leitet in geschmolzenem Zustande, wenn völlig rein, im Gegensatz zu älteren Angaben von BUFF, die Elektrizität überhaupt nicht. HAMPE (*Chem. Ztg.* **11**, (1887) Nr. 54 ff.; *Ber.* **21**, (1888) (Ref.) 161).

III. *Chemisches Verhalten.* — Wird durch K (und Na) weit unterhalb Glühtemperatur reduziert, vgl. S. 564; unter Petroleum wirkt K nicht ein. WÖHLER. Durch Zn wird es nicht reduziert. BEKETOFF (*Bull. soc. chim.* v. 15. März 1859; *J. B.* **1859**, 196). — O entwickelt bei Rotglut Cl, zersetzt jedoch nur unvollständig. BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, 787; *C.-B.* **1878**, 316; *Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, 185; **16**, 442; *J. B.* **1878**, 106); SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 407; *J. B.* **1880**, 231). — Raucht an (feuchter) Luft und riecht nach HCl. WÖHLER. Wasserdampf zersetzt schnell unter B. von HCl und $Al(OH)_3$. KUNHEIM (*Einw. des W. auf Chlormetalle*, *Göttingen* **1861**; *J. B.* **1861**, 149). TICHBORNE (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1872) 26). — Beim Rotglühen mit CaO entsteht Korund, beim Glühen mit MgO Korund und Spinell. DAUBRÉE (*Compt. rend.* **39**, 135; *J. B.* **1854**, 8). — Bei der Destillation mit SO_3 gehen Cl und SO_2 über, während $Al_2(SO_4)_3$ zurückbleibt. H. ROSE. — $AlCl_3$ absorbiert das beim Erhitzen von $Pb(NO_3)_2$

entstehende Gas, WEBER (*Pogg.* **104**, (1858) 421), es bildet additionelle Verbb. mit NO, THOMAS, PH_3, ROSE, PCl_5, WEBER, $POCl_3$, CASSELMANN, H_2S, WÖHLER, den Chloriden des S, Se und Te, WEBER, mit $SOCl_2$ und SO_2, RUFF, mit NOCl, WEBER, mit Alkali- und anderen Chloriden, z. B. mit denjenigen des Pt und Pd; vgl. bei diesen Verbb. — Wird durch freies Cl sehr wenig, durch $FeCl_3$ sehr stark gefärbt. Erwärmt man es mit einem Tropfen S_2Cl_2, so färbt es sich dunkelrot und verwandelt sich bei Ueberschuß von S_2Cl_2 in eine gleichförmige, dunkelrote, dickflüssige M., die in einer Atmosphäre von Cl oder beim Stehen in der Kälte verblaßt, im letzteren Falle beim Erwärmen wieder dunkelrot wird, und die bei der Destillation unverändert übergeht, ohne daß dabei eine Trennung des überschüssigen S_2Cl_2 gelingt. WEBER. — Löst sich selbst in sd. CS_2 sehr wenig, WEBER, schmilzt beim Erhitzen unter Petroleum ohne sich zu lösen. WÖHLER. Löst sich in Pyridin unter starker Wärmeentwicklung. WERNER.

Katalytische Wirkung des $AlCl_3$ auf Reaktionen anorganischer Substanzen. — Die folgenden Rkk. vollziehen sich bei Abwesenheit von $AlCl_3$ entweder nicht oder sehr viel schwieriger: Ein Gemisch von SO_2Cl_2 und S_2Cl_2 entwickelt bei Kochen Cl. Hierbei entsteht als Zwischenprodukt die Verb. $AlCl_3,SCl_4$, vgl. S. 631. — SO_2Cl_2 und S geben schon bei gewöhnlicher Temp. Chlorschwefel und SO_2. RUFF (*Ber.* **34**, (1901) 1749, 3509). Die katalytische Wirkung auf die Reaktion zwischen SO_2Cl_2 und S erklärt sich durch die beiden reversiblen Reaktionen: $AlCl_3 + SO_2Cl_2 \rightleftarrows AlCl_3,SO_2 + Cl_2$ und $AlCl_3,SO_2 \rightleftarrows AlCl_3 + SO_2$; das nach der ersten Gleichung freiwerdende Cl greift den S leicht an, während das $AlCl_3$ nach der zweiten Gleichung regeneriert wird. Ueber das Zwischenprodukt $AlCl_3,SO_2$ vgl. S. 631. RUFF (*Ber.* **35**, 4453; *C.-B.* **1903**, I, 274). Daselbst auch Untersuchung der einzelnen Gleichgewichte, welche durch das Massenwirkungsgesetz nur auf Umwegen erklärt werden können. — SO_2Cl_2 und J geben Chlorjod und SO_2. — $MoCl_2$ und SO_2Cl_2 geben $MoCl_5$. — $SOCl_2$ und H_2S geben HCl, SO_2 und S. — PCl_5 in $POCl_3$ gelöst gibt mit S schon bei 100° Chlorschwefel. — $AsCl_3$ bzw. $SbCl_3$ geben mit H_2S Arsen- bzw. Antimontrisulfid und HCl, und reagieren auch mit gelbem Phosphor. — Ueber ein bei der Rk. zwischen SO_2Cl_2 und $AlCl_3$ entstehendes Additionsprodukt $AlCl_3,SCl_4$ vgl. S. 631. RUFF.

	Berechnet von DUMAS.		DUMAS.	WEBER.
Al	27.5	20.53	20.53	
3Cl	106.35	79.47	79.47	79.29
$AlCl_3$	133.85	100.00	100.00	

β) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Wasserfreies $AlCl_3$ zerfließt an der Luft schnell zu klaren Tropfen, es löst sich in W. unter Zischen und Wärmeentwicklung alsbald zu einer klaren Flüssigkeit. OERSTEDT; WÖHLER. Die gleiche Fl. erhält man durch Sättigen von wss. HCl mit Aluminiumhydroxyd oder durch doppelte Umsetzung zwischen $Al_2(SO_4)_3$ und $BaCl_2$. $CaCl_2$ bildet bei der Umsetzung mit $Al_2(SO_4)_3$ erhebliche Mengen einer unl. Calciumaluminiumdoppelverbindung. THOREY (*Russ. pharm. Z.* **10**, 321; *J. B.* **1871**, 285). — Ueberläßt man die Lsg. der freiwilligen Verdunstung an trockener Luft, so liefert sie Kristalle von β). v. BONSDORFF. Ueber Darst. von technischem kristallisiertem Aluminiumchlorid durch Eindampfen im Vakuum vgl. GLADYCZ (*Die Chemische Industr.* 6, 74; *C.-B.* 1883, 262). — $AlCl_3,6H_2O$ wird durch Einleiten gasförmiger HCl in die wss. Lsg. von $AlCl_3$ gefällt. BORSBACH (*Ber.* **23**, (1890) 440). Unreines, wasserfreies $AlCl_3$ gibt nach dem Auflösen in konz. HCl, Filtrieren und Einleiten von gasförmiger HCl in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung Kristalle der reinen Verb. in hexagonalen Prismen zweiter Ordnung, welche von Rhomboederflächen begrenzt erscheinen. DENNIS (*Z. anorg. Chem.* **9**, 339; *J. B.* **1895**, 784). Schöne, wohl ausgebildete Kristalle erhält man durch Erhitzen von Aluminiumhydroxyd mit konz. wss. HCl im zugeschmolzenen

Rohr und Abkühlen der Lsg. v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* 39, 438; *J. B.* 1860, 132). Trigonal; $\alpha = 111^0 40'$. (a : c = 1 : 0.5356). Prismen a{10$\bar{1}$} mit r{100}. (100):(010) = *54°12'. GILL (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 340). GROTH (*Chem. Kryst.* I, 1906, 250). — Verwittert nicht über konz. H_2SO_4, v. BONSDORFF (*Pogg.* 27, (1833) 279), ebenso wenig bei mehrmonatlichem Stehen über H_2SO_4 bei Sommertemperatur im Vakuum. SABATIER (*Bull. soc. chim.* [3] 1, 88; *J. B.* 1889, 236). Entwickelt beim Erhitzen ohne zu schmelzen W. und HCl und hinterläßt 21.605 (ber. 21.27 %) Al_2O_3, welches die Form der Kristalle beibehält. v. BONSDORFF. In einer Atmosphäre von HCl ist die Abspaltung des Kristallwassers bis 130° verlangsamt; oberhalb dieser Temp. verliert die Verb. auch HCl. GOOCH u. MCCLENAHAM (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 365; *C.-B.* 1904, I, 1636). An gewöhnlicher Luft zerfließt es schnell. v. BONSDORFF. Sll. in Alkohol. Ist in einer Lsg. von Ae. in W., welche mit gasförmiger HCl gesättigt ist, vollständig unl.; aus wss. Lsg. scheidet sich auf Zusatz von Ae. und Einleiten von HCl bei starker Kühlung quantitativ $AlCl_3,6H_2O$ aus, während die Chloride des Be, Zn, Cu, Hg und Bi in einer solchen Mischung ll. sind. HAVENS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 6, 45; *C.-B.* 1898, II, 506; auch *Z. anorg. Chem.* 18, 147; *C.-B.* 1898, II, 1220). — Unl. in Methylal. EIDMANN (*Dissert. Giessen* 1899; *C.-B.* 1899, II, 1014). — Käufliches wasserfreies $AlCl_3$ schmilzt mit dem gleichen Gew. Eis zu einer Fl. zusammen, deren Temp. über 0° liegt; durch Vermischen von 1 T. $AlCl_3,6H_2O$ mit 3 bis 4 T. Eis erhält man jedoch eine Lsg. von —13°. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [4] 49, (1875) 206). Lösungswärme von $AlCl_3$ in 900 Mol. H_2O bei 15.5°: 26.4 Kal. SABATIER (*Bull. soc. chim.* [3] 1, 88; *J. B.* 1889, 337).

γ) *Wässrige Lösung.* — Wss. Lsgg., welche enthalten

Gewichts-% $AlCl_3$	5	10	15	20	25	30	35	40
Gewichts-% $AlCl_3,6H_2O$	9.039	18.077	27.154	36.154	45.193	54.231	63.269	72.308
besitzen D.[15]	1.0361	1.0734	1.1125	1.1537	1.1968	1.2422	1.2905	1.3415

GERLACH (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 250).

Molekulare Leitfähigkeit bei 25° nach LEY (*Z. physik. Chem.* 30, (1901) 245):

v:	32	64	128	256	512	1024
μ:	99.9	106.9	114.1	123.8	131.0	138.0

Ueber die Hydrolyse in wss. Lsg. und die Stärke der Zuckerinversion durch $AlCl_3$: LEY (*Z. physik. Chem.* 30, 193; *J. B.* 1899, 267). In einer wss. Lsg. von:

Gramm.-Aeq. in Liter:	1/32	1/64	1/128	1/156	1/512
sind hydrolysiert %:	8.8	13.8	20.1	28.7	41.8

LEY (*Ber.* 30, (1897) 2194). — Ueber den Kristallwassergehalt der konz. Lsg., berechnet aus der D., der Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung derselben: JONES u. GETMAN (*Am. Chem. J.* 31, 303; Ausz.: *Ber.* 37, 1511; *C.-B.* 1904, I, 1544).

Die Lsg. zersetzt sich bei starkem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr unter Abscheidung von wasserfreiem Al_2O_3. SÉNARMONT (*Compt. rend.* 32, 762; *J. B.* 1851, 320). — Beim Verdampfen bis zur Trockne verliert sie die Hälfte der S. und hinterläßt eine basische, in W. völlig l. Verb. ORDWAY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 26, 203). Auch diese verliert bei wiederholtem Abdampfen noch HCl und hinterläßt Al_2O_3 oder Aluminiumhydroxyd. Wasserfrei läßt sich das $AlCl_3$ beim Abdampfen der Lsg. nicht erhalten; vgl. oben. — Ein Zusatz von $AlCl_3$ wirkt beschleunigend auf die Hydratation des CaO, des Hemihydrates von $CaSO_4$ und auf Portlandzement, im letzteren Falle nur, wenn das $AlCl_3$ zu weniger als 2.91 % vorhanden ist. Diese Wirkung bleibt auch bei Ggw. von $Al_2(SO_4)_3$ oder Na_2CO_3 bestehen. Verzögernd wirkt $AlCl_3$ auf die Hydratation des wasserfreien $CaSO_4$ (Estrichgips).

		DENNIS.
Al	11.22	11.28
Cl	44.05	44.02
H_2O	44.73	44.70
$AlCl_3,6H_2O$	100.00	100.00

C. *Aluminiumhypochlorit.* — Aluminiumhydroxyd löst sich nicht in W., durch welches Cl geleitet wird. GROUVELLE. - Das durch doppelte Umsetzung zwischen $Al_2(SO_4)_3$ und wss. Chlorkalk gewonnene Prod. dient zu Bleichen und Desinfizieren. ORIOLI (*Dingl.* 157, 155; *J. B.* **1860**, 695). Dasselbe zersetzt sich sofort unter Freiwerden von HOCl. LUNGE u. LANDOLT (*Dingl.* 259, 47; *J. B.* **1886**, 2181). — Von HOCl wird Al langsam angegriffen; das hierbei entstehende $Al(OCl)_3$ zerfällt jedoch zum größten Teil in Aluminiumhydroxyd, O und Chlor. WHITE (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, 132; *C.-B.* **1903**, I, 688).

D. *Aluminiumchlorat.* $Al(ClO_3)_3$. — Durch Zers. von Aluminiumsilicofluorid mit einer sd. konz. Lsg. von $KClO_3$ und Abdampfen erhält man eine zerfließliche M., welche auf glühenden Kohlen mit violetter Flamme sehr schwach verpufft. BERZELIUS. $KClO_3$ gibt mit $Al_2(SO_4)_3$ Alaun und eine (für den Zeugdruck geeignete) Lsg. von $Al(ClO_3)_3$. SCHLUMBERGER (*Dingl.* 207, 63; *C.-B.* **1873**, 130).

a) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Man läßt b) bei Mitteltemperatur zerfließen und konzentriert in der Wärme unter vermindertem Druck. — Flache Rhomboeder mit Prismen, gut ausgebildete Tafeln, sehr hygroskopisch. Hexagonal. Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen ohne, bei langsamem mit Explosion. Im ersten Falle entsteht Cl und eine Verb. $Al_2O_3,2Al(ClO_4)_3$; im zweiten Falle entwickelt sich ClO_2. Hierfür im Original Erklärungen. DOBROSERDOW (*J. russ. phys. Ges.* **36**, 468; *C.-B.* **1904**, II, 177).

	Berechnet.	DOBROSERDOW. Gefunden.
Al_2O_3	13.25	13.13
Cl	27.58	26.90

b) *Mit* 9 *Mol.* H_2O. — Durch Umsetzung von $Ba(ClO_3)_2$ mit $Al_2(SO_4)_3$, Einengen im Exsikkator über H_2SO_4 und Abkühlen. — Ueberaus hygroskopische Kriställchen. Sll. in der Kälte viel weniger löslich als in der Wärme. Reagiert stark sauer. Verhalten beim Erwärmen vgl. a). DOBROSERDOW.

	Berechnet.		DOBROSERDOW. Gefunden.
Al_2O_3	102.20	11.68	12.05
Cl	212.72	24.31	23.85
H_2O	324.00	35.99	35.90

E. *Aluminiumperchlorat.* — Sättigt man eine wss. Lsg. von $HClO_4$ mit Aluminiumhydroxyd und dampft ein, so hinterbleibt eine nicht kristallisierende Masse. — Rötet Lackmus, zerfließlich, löslich in Alkohol. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **46**, (1831) 304). — Ueber eine Verb. der Zus. $2Al(ClO_4)_3,Al_2O_3$ vgl. D. a).

F. *Aluminiumchlorid-Ammoniak.* a) *Mit* $1^1/_6$ *Mol.* NH_3. — Durch Destillation der Verbb. mit mehr NH_3 im Wasserstoffstrome. H. ROSE (*Pogg.* **24**, (1831) 298). Die Verb. mit 3 Mol. NH_3 verliert bei 280° NH_3, schmilzt alsdann und destilliert bei 400° als farblose Fl., die sich schnell in einen harten, weißen, etwas durchscheinenden Körper verwandelt. BAUD (*Compt. rend.* **132**, (1901) 134, 553, 690; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 8). — ROSE hatte der Verb. die Formel $AlCl_3,NH_3$ gegeben; BAUD zeigte jedoch, daß der auch von ROSE gefundene Ueberschuß von NH_3 stets vorhanden ist und sich auch durch mehrmaliges Destillieren im Wasserstoffstrom nicht beseitigen läßt. — Löst sich klar in Wasser. ROSE; BAUD. — Bei der Destillation im Strom von NH_3 entsteht ein Prod., das nach ROSE 81.78 % $AlCl_3$ und 18.22 % NH_3 enthält, nach BAUD der Zus. $AlCl_3,2.3NH_3$ entspricht, aber nicht einheitlich ist.

	Berechnet von BAUD.		ROSE.	BAUD. Mittel.
Al	17.61	87.08	87.0	17.593
Cl	69.47			69.400
NH_3	12.92		13.0	12.907
$AlCl_3,1^1/_6NH_3$	100.00		100.0	99.900

b) *Mit* 2 *Mol.* NH_3. — Man erhitzt die Verb. $AlCl_3,6NH_3$ in einer Atmosphäre von H zehn Stunden lang auf 200 bis 240°. Halbgeschmolzene, etwas hygroskopische Masse. STILLMANN u. YODER (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 748).

		STILLMANN u. YODER.
Al	12.36	12.03
Cl	48.74	47.56
NH_3	38.90	35.03
$AlCl_3,2NH_3$	100.00	94.62

Die Analysendifferenz rührt nach STILLMANN u. YODER von teilweise eingetretener Oxydation (vgl. $AlCl_3,6NH_3$) her.

c) *Mit* 3 *Mol.* NH_3. — Durch Erhitzen der Verb. mit $5NH_3$ auf 275°. BAUD. — Durch Behandeln von $AlCl_3$ mit NH_3 bis zur Verflüssigung. ROSE; PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* [2] **44**, (1830) 320).

	Berechnet von BAUD.	BAUD. Mittel.	ROSE.	PERSOZ.
$AlCl_3$	72.36	71.31	75.3	72.36
NH_3	27.64	28.60	24.7	27.64
$AlCl_3,3NH_3$	100.00	99.91	100.0	100.00

d) *Mit* 5 *Mol.* NH_3. — Erhitzt man die Verb. mit $6NH_3$, so ist die Entwicklung von NH_3 bis 150° unbedeutend, wird aber dann lebhaft und hört auf, wenn ein Mol. NH_3 entwichen ist. Aeußerlich geht dabei keine Veränderung vor sich. BAUD. STILLMANN u. YODER gewinnen die Verb. durch zwölfstündiges Erhitzen von $AlCl_3,6NH_3$ im Wasserstoffsttrom auf 100°. Dieselbe war mit Al_2O_3 und NH_4Cl verunreinigt.

	Berechnet von BAUD.	BAUD. Mittel.	STILLMANN u. YODER.
Al	12.36	12.38	12.03
Cl	48.74	48.62	47.56
NH_3	38.90	38.76	35.03
$AlCl_3,5NH_3$	100.00	99.76	94.62

e) *Mit* 6 *Mol.* NH_3. — Man leitet einen gut getrockneten Strom von NH_3 über sublimiertes $AlCl_3$; dasselbe erwärmt sich dabei stark, wird zuerst fl., und alsdann unter Aufnahme weiterer Ammoniakmengen wieder fest; die letzten Moleküle Ammoniak werden nur sehr langsam aufgenommen.— Weißes, voluminöses Pulver. Gibt beim Erhitzen NH_3 ab (vgl. die Verbb. mit geringerem Gehalt an NH_3). Beim Behandeln mit gasförmiger HCl tritt bei —15° keine Rk. ein, bei 0° nur eine sehr langsame, bei 15° dagegen eine heftige, wobei sich NH_4Cl und $AlCl_3,1^1/_6\ NH_3$ bildet. BAUD (*Compt. rend.* **132**, (1901) 134, 553, 690; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 8). Erhitzt man die Verb. bei Ggw. von Luft, so findet auch Oxydation statt, es bildet sich Al_2O_3,H_2O und NH_4Cl. STILLMANN u. YODER. Viel weniger hygroskopisch als $AlCl_3$; nimmt jedoch allmählich an der Luft H_2O auf und verliert NH_3, so daß schließlich nur $Al(OH)_3$ und NH_4Cl zurückbleibt. BAUD.

	Berechnet von BAUD.	BAUD. Mittel.	STILLMANN u. YODER.
Al	11.46	11.33	11.66
Cl	45.22	44.60	44.89
NH_3	43.32	43.98	41.94
$AlCl_3,6NH_3$	100.00	99.91	98.49

f) *Mit* 9 *Mol.* NH_3. — Man behandelt die Verb. mit $6NH_3$ bei niederer Temp. mit fl. NH_3 und verdunstet letzteres, ohne die M. wärmer als —22° werden zu lassen.

Tension des NH_3 in mm:	1790	978	481	189
bei Temp.:	0°	—10.7°	—22.3°	—37°

Bei —14.6° beträgt die Tension 760 mm. — Die Tensionskurve zeigt hier keinen Knick. BAUD (*Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 14).

g) *Thermochemisches:*

Al_2Cl_6 (fest) + $2.33NH_3$ (gasförm.) = $Al_2Cl_6,2.33NH_3$ (fest)	77.66 Kal.
$Al_2Cl_6,2.33NH_3$ (fest) + $3.67NH_3$ (gasförm.) = $Al_2Cl_6.6NH_3$ (fest)	89.88 Kal.
$Al_2Cl_6,6NH_3$ (fest) + $4NH_3$ (gasförm.) = $Al_2Cl_6,10NH_3$ (fest)	77.69 Kal.
$Al_2Cl_6,10NH_3$ (fest) + $2NH_3$ (gasförm,) = $Al_2Cl_6,12NH_3$ (fest)	23.00 Kal.
$Al_2Cl_6,12NH_3$ (fest) + $6NH_3$ (gasförm.) = $Al_2Cl_6,18NH_3$ (fest)	49.62 Kal. BAUD.

G. *Ammoniumaluminiumchlorid.* $NH_4Cl,AlCl_3$. — Man erhitzt im geschlossenen Gefäß ber. Mengen der Komponenten auf 250 bis 300°, wobei Zusammenschmelzen und Vereinigung stattfindet. Die erhaltene M. sieht einheitlich aus und besitzt faserigen Bruch. Sie destilliert in N oder H bei Rotglut unverändert. — Lösungswärme bei 15°: 60.48 Kal; Bildungswärme: $AlCl_3 + NH_4Cl = NH_4Cl,AlCl_3 = 13.26$ Kal. BAUD (*Compt. rend.* **133**, (1901) 869; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 46).

H. *Aluminiumchlorid-Stickoxyd.* $2AlCl_3,NO$. — Man digeriert sublimiertes $AlCl_3$ mehrere Tage lang in einer Atmosphäre von NO, bis letzteres nicht mehr absorbiert wird. Das $AlCl_3$ färbt sich dabei zuerst schwach violett, später hellgelb. — Sehr hygroskopisch. Raucht an der Luft und verliert NO. Verändert sich an trockener Luft oder im zugeschmolzenen Gefäß nicht, kann in letzterem unzersetzt geschmolzen werden. Mit W. zersetzt es sich äußerst heftig. THOMAS (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 1010).

		THOMAS.
Al	18.18	18.01
Cl	71.71	71.27
N	4.71	4.93
O	5.40	5.79 (Diff.)
$2AlCl_3,NO$	100.00	100.00

J. *Aluminiumchlorid-Nitrosylchlorid.* $AlCl_3,NOCl$. — $AlCl_3$ schmilzt in dem aus Königswasser entwickelten und getrockneten Gase unter starker Wärmeentwicklung. Hierbei entstehen leicht schmelzbare, flüchtige Kristalle von $AlCl_3,NOCl$. Sie zerfließen an feuchter Luft; mit W. entwickelt sich NO. WEBER (*Pogg.* **118**, 471; *J. B.* **1863**, 164).

	Berechnet.	WEBER. Gefunden.	
Al	13.7	14.2	14.0
4Cl	71.2	70.0	70.7

K. *Aluminiumchlorid-Schwefelwasserstoff.* $AlCl_3,0.5H_2S$ *und* $AlCl_3,H_2S$. — Digeriert man $AlCl_3$ bei —70° mit fl. H_2S und erhöht dann die Temp. bis zum Sieden des H_2S, so setzt die Fl. während des Siedens an den Wandungen einen weißen, kristallinischen Nd. ab; man muß hierbei für guten Ausschluß der Luft sorgen. Dieser weiße Körper verliert bei —40° auf je ein Mol. $AlCl_3$ ein halbes Mol. H_2S (z. B. ber. 468 ccm, gef. 432 ccm aus 5.630 g Sbst.), der Rückstand enthält jedoch noch die gleiche Menge H_2S, entspricht also der Zus. $AlCl_3,0.5H_2S$ (ber. 11.29 %, gef. 11.07 % H_2S). Dieses Produkt ist bei Zimmertemperatur beständig, bei 50° beträgt seine Tension 760 mm. — Bildungswärme: $AlCl_3$ (fest) + $0.5H_2S$ (gasförm.) = $AlCl_3,0.5H_2S$ (fest) + 4.725 Kal. BAUD (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1429; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 28).

H_2S wirkt in der Kälte nicht, WÖHLER (*Ann.* **116**, (1860) 256), nur langsam, BAUD, auf $AlCl_3$. — Man sublimiert $AlCl_3$ in einem starken Strom von H_2S, dessen Ueberschuß man dann durch H verjagt. Das so erhaltene Prod. sublimiert in wasserhellen, perlglänzenden Kristallen; ein Teil des Sublimats schmilzt und erstarrt zu einer weißen, dichten und spröden Masse. — Entwickelt beim Erhitzen einen Teil des H_2S, das 30- bis 40-fache Vol. der Verb. betragend. H_2O entwickelt H_2S und bildet unter starker Wärmeentwicklung eine durch S getrübte Lsg. von $AlCl_3$. An der Luft zerfließt das Prod. schnell unter Abgabe von H_2S; wss. NH_3 fällt Aluminiumhydroxyd und bildet NH_4Cl und $(NH_4)_2S$. WÖHLER. — Das nach dieser Methode entstehende Additionsprodukt hat keine konstante Zus.; dieselbe richtet sich vielmehr nach der Höhe der Temp., bei welcher Erstarrung der überdestillierenden Fl.

eintritt. Es wurden Prodd. beobachtet, welche nur 0.05 Mol. H_2S, jedoch auch solche, welche 2.05 Mol. desselben enthielten. Baud.

L. *Aluminiumchlorid-Schwefeltetrachlorid.* a) $AlCl_3,SCl_4$. — Man versetzt eine Lsg. von $AlCl_3$ in SO_2Cl_2 tropfenweise mit SCl_2. Es scheiden sich hierbei feine Nädelchen aus, welche vorteilhaft in einem im Original beschriebenen Apparat dargestellt, abgesaugt und analysiert werden, da sie sehr empfindlich sind. Dieselben wirken auf die Rk. zwischen Abspaltung von Cl aus SO_2Cl_2 in gleicher Weise katalytisch wie $AlCl_3$, vgl. S. 626. Sie beginnen bereits bei 25° Cl abzugeben, entwickeln bei 65° auch einen Teil des Schwefels, wahrscheinlich als S_2Cl_2, werden dabei erst flüssig, später wieder fest und hinterlassen $AlCl_3$ als harte, trockene M., welche nur noch wenig S_2Cl_2 mechanisch beigemengt enthält. Ihre B. vollzieht sich wahrscheinlich nach: $3SCl_2 + AlCl_3 = AlCl_3,SCl_4 + S_2Cl_2$. Ruff (*Ber.* **34**, (1901) 1757).

		Ruff.	
Al	8.78	9.5	9.5
S	10.40	9.75	
Cl	80.81	77.78	78.30
$AlCl_3,SCl_4$	99.99		

Die Analysendifferenz ist eine Folge des unvermeidlichen Eindringens von Feuchtigkeit. Ruff.

b) $2AlCl_3,SCl_4$. — Man destilliert ein Gemisch von $AlCl_3$ und S_2Cl_2 in einer Atmosphäre von Chlorgas, wobei anfangs Chlorschwefel, später die Verb. b) in weißen Dämpfen übergeht, die zu einer gelben, kristallinischen M. erstarren. Schmilzt bei 100°; läßt sich in einem knieförmig gebogenen, zugeschmolzenen Glasrohr unverändert destillieren. W. zerlegt unter starker Erhitzung und Abscheidung von etwas Schwefel, während HCl, $AlCl_3$, H_2SO_4 und $H_2S_2O_3$ [?] in Lsg. gehen. Färbt sich in Berührung mit S tiefrot und zerfließt. Weber (*Pogg.* **104**, 421; *J. B.* **1858**, 139). Beim Erwärmen mit KCl entsteht Kaliumaluminiumchlorid. Weber (*Pogg.* **107**, (1859) 379).

		Weber.	
Al	12.39		
S	7.27	8.88	8.15
Cl	80.34	80.16	80.53
$2AlCl_3,SCl_4$	100.00		

M. *Aluminiumchlorid-Schwefeldioxyd.* a) $2AlCl_3,SO_2$. — Man erhitzt die Verb. b) auf über 80°. Bei 200° destilliert $2AlCl_3,SO_2$. Thermochemisches vgl. b). Baud (*Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 32).

b) $AlCl_3,SO_2$. — 1. Entsteht beim Erhitzen von $AlCl_3$ mit SO_2 auf 50 bis 60°, langsamer bei gewöhnlicher Temp. Adrianowski (*Ber.* **12**, (1879) 688 (Korref.); *Bull. soc. chim.* [2] **31**, (1879) 199, 495 (Korr.)). — 2. Man leitet bei gewöhnlicher Temp. über $AlCl_3$ so lange SO_2, bis eine vollständig klare, farblose Fl. von Sirupdicke entstanden ist. — 3. Man verflüssigt SO_2 über $AlCl_3$ und läßt den Ueberschuß des SO_2 verdampfen; bei —10° wird die M. noch nicht fest. Baud. — 4. Man erwärmt fl. SO_2 im Schießrohr mit $AlCl_3$ und entfernt den Ueberschuß des SO_2 durch Erhitzen im Wasserbade, worauf die zurückbleibende, dicke, farblose Fl. nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt. Ruff (*Ber.* **35**, (1902) 4454). — 5. Man sublimiert $AlCl_3$ in einem Strome von SO_2, wobei eine bernsteinfarbene, sirupartige M. übergeht; dieselbe wird bei mehrtägigem Aufbewahren bei 4 bis 5° fest und orangegelb. In letzterem Falle enthält das Prod. etwas zu wenig SO_2. Baud. — Farblos; kristallinisch. Die von anderen Forschern beobachtete tiefrote Färbung wird durch sehr geringe Mengen von Fe verursacht. Ruff. Wird durch W. unter Abspaltung von SO_2 zerlegt. Dissoziiert beim Erhitzen für sich oder in einer Atmosphäre von SO_2 im offenen Gefäß von etwa 140° ab; gleichzeitig mit dem entweichenden SO_2 destilliert hierbei

ein Teil der Verb. unzersetzt. RUFF. Gibt bei 80° SO_2 ab und geht in $2AlCl_3,SO_2$ über; dabei verflüchtigt sich auch etwas Chlorschwefel. BAUD. Reagiert mit C_6H_6 unter Entwicklung von SO_2. ADRIANOWSKI.

Thermochemisches. — $2AlCl_3$ (fest) + SO_2 (gasförm.) = $2AlCl_3,SO_2$ (fest) + 18.33 Kal. Lösungswärme von $2AlCl_3,SO_2$ bei 15°: 150.54 Kal. — $2AlCl_3$ (fest) + $2SO_2$ (gasförm.) = $2AlCl_3,2SO_2$ (fest) + 28.93 Kal. Lösungswärme von $2AlCl_3,2SO_2$ (fest): 149.31 Kal. BAUD.

		RUFF.
Al	13.71	13.70
Cl	53.85	53.98
SO_2	32.44	32.62
$AlCl_3,SO_2$	100.00	100.30

N. *Aluminiumchlorid-Thionylchlorid.* — Löst man $AlBr_3$ in $SOCl_2$, wobei sich bedeutende Wärmemengen entwickeln, so kristallisieren beim Erkalten Verbb. von $AlCl_3$ und $AlBr_3$ mit $SOCl_2$ und $SOBr_2$. BESSON (*Compt. rend.* **123**, (1896) 884).

O. *Aluminiumchlorosulfat.* $Al(SO_4)Cl,6H_2O$. — Man löst 40 g $Al_2(SO_4)_3$ in 50 ccm sd. rauchender HCl, kocht eine Viertelstunde, läßt erkalten und kristallisiert das ausfallende Prod. nochmals aus rauchender HCl um. Mit Aceton auszuwaschen. — Sll. in W., fast unl. in absol. A. — Zerfällt beim Lösen in W., wie kryoskopische Bestimmungen zeigten, sofort in $Al_2(SO_4)_3$ und $AlCl_3$; ist jedoch nicht als Doppelsalz dieser Komponenten aufzufassen, sondern als komplexe Verb., einerseits aus Analogie zu der entsprechenden Chromverbindung, welche auch in W. nur langsam zerfällt und in welcher Cl und SO_4 nicht ionisieren, vgl. Bd. III, 1, S. 448, andererseits, weil es sich aus wss. Lsg. nicht gewinnen läßt. Das Verhältnis Al : SO_4 : Cl : H_2O wurde zu 1 : 0.999 : 1.002 : 5.9 gefunden. RECOURA (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 1155; *Compt. rend.* **135**, (1902) 163, 736).

P. *Aluminiumchlorid-Selentetrachlorid.* $2AlCl_3,SeCl_4$. — Die Komponenten vereinigen sich beim Erhitzen in einem zugeschmolzenen Glasrohr leicht zu einer Fl., aus welcher bei der Destillation zuerst das überschüssig angewandte $SeCl_4$, darauf die schwerer flüchtige Doppelverbindung abdestilliert. — Gelbweiß; färbt sich beim Erhitzen dunkler und schmilzt bei 100° zu einer öligen Fl., welche zuweilen erst nach völligem Erkalten erstarrt. Löst sich in W. unter Erwärmung, wobei sich spurenweise Se abscheidet. WEBER (*Pogg.* **104**, 427; *J. B.* **1858**, 139).

		WEBER.	
Al	11.19	10.94	12.32
Se	16.22		
Cl	72.59	71.38	74.48
$2AlCl_3,SeCl_4$	100.00		

Aluminium und Brom.

A. *Aluminiumsubbromid* (?). — Soll, ähnlich wie das Subchlorid, vgl. S. 622, aus 1 At. Al und 2 At. Br. entstehen. FRIEDEL u. ROUX (*Compt. rend.* **100**, 1191; *J. B.* **1885**, 474).

B. *Aluminiumbromid.* $AlBr_3$. a) *Wasserfrei.* — 1. Bildet sich beim Ueberleiten von Br über ein glühendes Gemenge von Al_2O_3 und Kohle. LÖWIG. — 2. Man läßt Br langsam zu Aluminiumpulver fließen, wobei die Vereinigung unter Feuererscheinung erfolgt und das Bromid teilweise verdampft. Es wird durch Destillation über Al in einem zugeschmolzenen Rohr gereinigt. WEBER (*Pogg.* **103**, 264; *J. B.* **1857**, 157). — 3. Zur Darst. tropft man Br in einen auf etwa 110° erwärmten Kolben und leitet den so erhaltenen Bromdampf über Aluminiumblech, welches sich in einem schräg nach abwärts geneigten Rohre befindet. Das $AlBr_3$ fließt in eine als Vorlage dienende, abgesprengte Retorte, aus welcher man es destilliert, indem man die ersten, bromhaltigen Anteile verwirft. GUSTAVSON (*J. prakt. Chem.* [2] **63**, 110; *C.-B.* **1901**, I, 814); vgl. auch (*J. prakt. Chem.* [2] **75**, 328; *C.-B.*

1907, I, 1614). — Lösungswärme: 90.118 Kal. GUSTAVSON (*J. russ. phys. Ges.* **1885**, [1] 57; *Ber.* **18**, (Ref.) 208; *J. B.* **1885**, 207). Bildungswärme (Al,Br_3): 120 Kal., THOMSEN; 126 Kal., BERTHELOT; 123 Kal. BEKETOFF (*Bull. Acad. Pétersb.* [5] **10**, 79; *C.-B.* **1899**, I, 1062). — Farblose, glänzende Blättchen, weicher als AlJ_3. Schmilzt bei etwa 90° zu einer wasserhellen, beweglichen Fl., die bei etwa 265 bis 270° siedet. WEBER. Ist (im Gegensatz zu älteren Angaben) in völlig reiner Form im geschmolzenen Zustande ein Nichtleiter der Elektrizität, selbst wenn man es bis zu seinem Sdp. erhitzt. HAMPE (*Chem. Ztg.* **11**, (1887) Nr. 54 ff.; *Ber.* **21**, (1888) (Ref.) 163). Die Lösung in C_2H_5Br leitet den elektrischen Strom, allerdings schwächer als die wss. Lsg. Die mol. Leitfähigkeit einer solchen normalen Lsg. ist dreimal so groß als diejenige einer $^1/_{10}$ n. Lsg. Bei der Elektrolyse dieser Lsg. erhält man an der Kathode metallisches Aluminium. PLOTNIKOFF (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 466; *C.-B.* **1902**, II, 617). — Das nach der Siedemethode in CS_2 ermittelte Mol.-Gew. entspricht der Formel Al_2Br_6. KOHLER (*Am. Chem. J.* **24**, 385; *C.-B.* **1900**, II, 1261). Nach der Siedepunktsmethode in sd. Br ergab sich das Mol.-Gew. zu 528 bis 584; ber. für Al_2Br_6 534. BECKMANN (*Z. physik. Chem.* **46**, 853; *C.-B.* **1904**, I, 426). Desgl. auch nach der Gefrierpunktsmethode. BECKMANN u. GEIB (*Z. anorg. Chem.* **51**, 96; *C.-B.* **1906**, II, 1636). Das nach der Gefrierpunktsmethode in wss. Lsg. ermittelte Mol.-Gew. schwankt bei einer Konzentration von 0.078 bis 4.355 n. zwischen 350 und 460.5, während der Formel $AlBr_3$ der Wert 266.98 zukommen sollte. Vielleicht ist eine Dissoziation des Komplexes $Al[AlBr_6] \rightleftarrows Al^{\cdot\cdot\cdot} + AlBr_6'''$ in Betracht zu ziehen. BILTZ (*Z. physik. Chem.* **40**, 185; *C.-B.* **1902**, I, 968; vgl. auch *Ber.* **37**, (1904) 3036). — Löst sich in CS_2 leichter als AlJ_3; die Lsg. raucht stark an der Luft. WEBER. Löslich in Aceton. EIDMANN (*Dissert. Giessen* 1899; *C.-B.* **1899**, II, 1014). — Wasser wirkt mit explosionsartiger Heftigkeit. BERTHELOT. — Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft, WEBER; in trockenem O entzündet es sich bei schwacher Rotglut und verbrennt unter Entweichen von Br mit Flamme zu Al_2O_3. BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, 787; *C.-B.* **1878**, 313). Gibt Verbb. mit H_2O, H_2S, NH_3 und Alkalibromiden. WEBER. — Ueber Rk. mit $COCl_2$ vgl. die Verb. $AlCl_2Br$. — Ueber Verbb. von $AlBr_3$ mit CS_2 und Br vgl. $AlBr_3,CS_2,4Br$ und $2AlBr_3,CS_2,4Br$; über Verbb. von $AlBr_3$ mit CS_2 und C_2H_5Br oder $C_2H_4Br_2$, $C_3H_5Br_3$, $CHBr_3$, $CH_3.CHBr_2$ etc. vgl. KONOWALOFF (*J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 12); PLOTNIKOW (*J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 1020; *Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 133). — Ueber $AlBr_3$ als Bromüberträger vgl. GUSTAVSON (*Ber.* **10**, (1877) 971 (Korr.)).

Enthielt 89.64 % Br; ber. 89.71 %. WEBER.

b) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Beim Verdunsten der wss. Lsg. von a) über konz. H_2SO_4 erhält man nadelförmige Kristalle, später eine weiße Masse. WEBER. Ebenso aus der Lsg. von Aluminiumhydroxyd in wss. HBr. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, (1855) 394). — Die nadelförmigen Kristalle zerfallen beim Erhitzen in H_2O, HBr und Al_2O_3. WEBER. Beim Erhitzen auf 100° und höher wird W. abgegeben, gleichzeitig entweicht jedoch auch HBr, gleichgültig ob man in Luft oder in einer Atmosphäre von Bromwasserstoffgas arbeitet; in letzterer wird jedoch sowohl der Verlust an H_2O, als auch derjenige an HBr verzögert; bei 210° enthält der Rückstand noch Brom. Es ist, im Gegensatz zu $MgBr_2.6H_2O$, nicht möglich, einen Teil des H_2O zu entfernen, ohne das gleichzeitig HBr entweicht. KREIDER (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 357).

	Berechnet von KREIDER.	WEBER. Mittel.	KREIDER.
Al	7.20	7.71	7.25
3Br	63.95	63.52	63.90
$6H_2O$	28.85		28.85
$AlBr_3,6H_2O$	100.00		100.00

c) *Mit* 15 *Mol.* H_2O. — Kühlt man eine Lsg., welche 46 % $AlBr_3$ und 54 % H_2O enthält, mittels einer $CaCl_2$-Kältemischung ab, so erstarrt sie nach erheblicher Unterkühlung, wobei die Temp. auf —9° steigt. Mit den so erhaltenen Kristallen impft man dann eine etwas verdünntere Lsg. von $AlBr_3$, wobei man eine M. durchsichtiger, farbloser, nadelförmiger Kristalle erhält, die bei —10° mit Filtrierpapier abzupressen sind. Sie schmelzen bei —7.5°, verwandeln sich bei —5° in trübe Tropfen, bei 0° in eine klare Flüssigkeit. PANFILOFF (*J. russ. phys. Ges.* **27**, 77; *J. B.* **1895**, 785).

		PANFILOFF.	
Al	5.03	5.31	
3Br	44.69	43.60	43.42
$15H_2O$	50.28		
$AlBr_3,15H_2O$	100.00		

C. *Aluminiumbromat.* $Al(BrO_3)_3,9H_2O$. — RAMMELSBERG (*Pogg.* **55**, (1842) 63) erhielt aus der Lsg. von Aluminiumhydroxyd in wss. $HBrO_3$ beim Verdunsten über konz. H_2SO_4 eine klare, zähe Masse. — Man setzt ber. Mengen von $Al_2(SO_4)_3$ und $Ba(BrO_3)_2$ in wss. Lsg. miteinander um, filtriert das ausgeschiedene $BaSO_4$ ab und dampft zuerst auf dem Wasserbade, später bei gewöhnlicher Temp. unter vermindertem Druck ein. Man erhält zuerst eine dicke Fl. von geringem Geruch und kaum merkbarer Färbung, aus welcher sich bald zahlreiche Kristalle ausscheiden. — Weniger hygroskopisch als $Al(ClO_3)_3$. Schmilzt bei 62.3°, zersetzt sich beim Schmelzen wahrscheinlich noch nicht. Erhitzt man es längere Zeit auf dem Wasserbade bei 62.5° und trocknet dann bei 100°, so erhält man eine braunrote M., welche wenig hygroskopisch ist und wahrscheinlich die Zus. $Al_2O_3,Al(BrO_3)_3,Al_2O_3,Al(BrO_4)_3$ besitzt. DOBROSERDOW (*J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 133, 483).

	Berechnet.	DOBROSERDOW. Gefunden.
Al_2O_3	8.91	9.12
Br	41.83	41.58

D. *Basisches Aluminiumbromidbromat.* — Vgl. unter C).

E. *Aluminiumbromid-Ammoniak.* — $AlBr_3$ absorbiert gasförmiges NH_3 bei gewöhnlicher Temp. zuerst langsam, dann reichlich, schwillt dabei stark auf und zerfällt zu einem lockeren, weißen Pulver, welches an der Luft oder beim Erwärmen NH_3 verliert, dasselbe in der Kälte aber wieder aufnimmt. Erhitzt man die Verb. in einem unten zugeschmolzenen, oben in eine Spitze ausgezogenen Rohr, so entweicht NH_3 in großen Mengen, worauf der Rest sublimiert ohne vorher zu schmelzen. Behandelt man das Sublimat mit sd. W., so entweicht noch NH_3 und es scheidet sich sämtliches Al als Hydroxyd ab. WEBER (*Pogg.* **103**, 267; *J. B.* **1857**, 157).

F. *Aluminiumbromid-Schwefelwasserstoff.* — Ueber Hg befindliches $AlBr_3$ absorbiert H_2S sehr langsam; bei gelindem Erwärmen und mehrtägiger Einw. erhält man eine schmelzbare, gelbweiße M., die beim Erhitzen einen Teil des H_2S abgibt, beim Erkalten aber wieder aufnimmt. WEBER (*Pogg.* **103**, (1858) 268).

G. *Aluminiumchlorobromid.* $AlCl_2Br$. a) *Wasserfrei.* — Läßt man $AlBr_3$ mit überschüssigem $COCl_2$ reagieren, so erfolgt Umsetzung nach: $AlBr_3 + 3COCl_2 = AlCl_3 + 3COClBr$; befindet sich aber das $AlBr_3$ im Ueberschuß, so verläuft die Rk. nach: $AlBr_3 + COCl_2 = AlCl_2Br + CO + Br_2$. — 100 g $AlBr_3$ werden in einem Fraktionierkolben im Wasserbade geschmolzen und mit einem Strome von trockenem $COCl_2$ behandelt. Das Ableitungsrohr des Kolbens führt in einen zweiten Fraktionierkolben, welcher mit Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlt ist. In den vorgelegten Kolben destilliert Br ab, welches mit wenig $AlBr_3$ und COClBr verunreinigt ist; indessen wird das geschmolzene $AlBr_3$ allmählich fest und bildet eine rotbraune, strahligkristallinische M., welche der Sublimation unterworfen wird. Hierbei destilliert zuerst etwas anhaftendes Br ab, bei 110 bis 120° sublimiert die Hauptmenge und hinterläßt nur einen geringen, aus Al_2O_3 bestehenden Rückstand. — Hellziegelrote, kleine Kristallblättchen, welche an der Luft rauchen und zerfließen. Sie sublimieren im

Vakuum bei 15 bis 20 mm fast unzersetzt bei 110 bis 120°, unter gewöhnlichem Druck bei 130 bis 135°, wobei sie sich bereits teilweise zersetzen. Im geschlossenen Rohr schmilzt die Verb. bei 142 bis 143°, im offenen Rohr schmilzt sie nicht; bei schnellem Erhitzen auf Rotglut zersetzt sie sich fast vollständig in Al_2O_3, Cl und Br. — Löst sich in W. etwas weniger stürmisch als $AlBr_3$ zu einer schwach gelblichen, klaren Flüssigkeit. v. BARTAL (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 152).

		v. BARTAL.
Al	15.2	14.9
Cl	39.8	39.8
Br	45.0	44.5
$AlCl_2Br$	100.0	99.2

b) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Man löst die Verb. a) unter Eiskühlung in viel W., erhitzt die entstehende, schmutzigbräunliche Fl. zum Sd., wobei sie sich klärt, filtriert geringe Mengen eines dunkelbraunen, flockigen Nd. ab und engt bei 70 bis 80° ein, zuletzt unter Umrühren mit einem Glasstabe. — Hellrosenrotes bis gelbliches Kristallpulver, raucht nicht an der Luft, zieht jedoch langsam W. an und zerfließt. Schmilzt weder im offenen, noch im geschlossenen Rohr, sondern zersetzt sich beim Erhitzen. Löst sich in W. ohne merkliche Wärmeentwicklung zu einer schwachgelblichen Fl., aus welcher die Verb. beim Einengen wieder unverändert kristallisiert. v. BARTAL.

	Berechnet.	v. BARTAL. Gefunden.
Al	9.4	9.5
Cl	24.7	24.4
Br	27.9	27.3

Aluminium und Jod.

A. *Aluminiumjodid.* AlJ_3. a) *Wasserfrei.* — Nach WÖHLER soll sich Al beim Glühen im Joddampfe nicht verändern. — 1. Erwärmt man 1 T. Aluminiumfeile mit 10 bis 11 T. J in einem zugeschmolzenen Glasrohr, so erfolgt die Vereinigung unter Licht- und Wärmeentwicklung, indem die Aluminiumkörner mit schönem violettem Lichte verbrennen. Das noch braun gefärbte Prod. wird durch wiederholte Sublimation mit überschüssigem Al im zugeschmolzenen Rohr gereinigt. WEBER (*Pogg.* **101**, 465; *J. B.* **1857**, 154). — 2. Erhitzt man Al in gleicher Weise mit AgJ bis zum Erweichen des AgJ, so erfolgt heftige Rk., bei der ein Sublimat von AlJ_3 erhalten wird. WEBER (*Pogg.* **103**, 259; *J. B.* **1857**, 154). — 3. Man bringt Al in Blatt- oder Drahtform in eine tubulierte Retorte, setzt $^1/_2$ bis 1 % der ber. Jodmenge hinzu, leitet trockenes CO_2 ein und erwärmt, bis die Vereinigung unter Lichterscheinung erfolgt ist. Hierauf setzt man, ohne die Zufuhr des CO_2 zu unterbrechen, etwas weniger als die ber. Menge J in kleinen Anteilen hinzu, wobei sich die Rk. unter Freiwerden von Wärme fortsetzt; zuletzt erwärmt man bis zum Sieden des AlJ_3, wobei man eine klare Fl. erhält, die beim Erkalten erstarrt. GUSTAVSON *Ann.* **172**, 173; *J. B.* **1874**, 317). — 4. Man übergießt in einer Stöpselflasche die ber. Mengen J und Al in Stückchen mit der dreifachen Mengen CS_2; die Flasche wird bei Zimmertemperatur 24 Stunden in W. stehen gelassen, darauf herausgenommen, geschüttelt und abermals 24 Stunden lang hingestellt. Alsdann ist alles in Lsg. gegangen. GUSTAVSON (*J. russ. phys. Ges.* **1881**, [1] 288; *Ber.* **14**, 1705; *J. B.* **1881**, 215). In C_6H_6 oder C_2H_5J bildet sich das AlJ_3 langsamer. GUSTAVSON (*J. prakt. Chem.* [2] **63**, 110; *C.-B.* **1901**, I, 815). — 5. Eine wss. Lsg. erhält man durch Digestion von Al mit J bei Ggw. von W., zuerst unter Erwärmen, später unter Abkühlen. PANFILOFF (*J. russ. phys. Ges.* **27**, 77; *J. B.* **1895**, 785). — Zarte, weiße

Blättchen, die bei 185° zu einer dünnen Fl. schmelzen; von höherem Sdp. als Hg. Bildet nach dem Schmelzen und Erstarren eine weiße, kristallinisch-strahlige Masse. Spuren von freiem J färben sehr intensiv und sind durch Erwärmen nicht fortzuschaffen, wenn man nicht einen Ueberschuß von Al hinzufügt. — Das nach der Siedemethode in CS_2 ermittelte Mol.-Gew. entspricht der Formel Al_2J_6. Kohler (*Am. Chem. J.* 24, 385; *C.-B.* **1900**, II, 1261). — Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft, auch an trockner, sehr leicht unter Abscheidung von J; der Dampf ist entzündlich und brennt mit orangeroter Flamme, wobei sich der Rand des Gefäßes mit Al_2O_3 beschlägt. — Raucht an der Luft; zerfließt unter Anziehung von W. zu Oeltropfen und löst sich in W. unter starker Erhitzung. Gibt mit H_2O, NH_3, sowie mit Alkalijodiden Verbb., vgl. diese. H_2S wirkt nicht ein. BaJ_2 und AgJ schmelzen mit AlJ_3 zu Flüssigkeiten zusammen, aus denen bei höherer Temp. $AlCl_3$ entweicht. Weber. — Ll. in CS_2; kristallisiert aus der h. gesättigten Lsg. beim Erkalten. Löst sich in Alkohol, Weber, in Aether. Gustavson. CCl_4 und C_2Cl_6 reagieren aufs heftigste unter Freiwerden von J, und zwar bei Verd. mit CS_2 nach: $3CCl_4 + 4AlJ_3 = 3CJ_4 + 4AlCl_3$. Gustavson.

		Weber (Mittel)
Al	6.90	7.12
J	93.10	93.20
AlJ_3	100.00	100.32

b) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Darst. der wss. Lsg. vgl. oben, Darst. 5); die gleiche Lsg. erhält man auch beim Auflösen von Aluminiumhydroxyd in sd. wss. HJ. Beim Verdunsten über konz. H_2SO_4 hinterbleibt b) als weißer oder gelblichweißer, strahlig-kristallinischer Rückstand, welcher sich beim Erhitzen in H_2O, J, HJ und Al_2O_3 zerlegt. Weber.

		Weber (Mittel)
Al	5.30	5.81
J	73.77	73.25
H_2O	20.93	20.94
$AlJ_3,6H_2O$	100.00	100.00

c) *Mit* 15 *Mol.* H_2O. — Eine wss. Lsg., welche 58% AlJ_3 enthält, erstarrt beim Abkühlen kristallinisch; impft man mit diesen Kristallen eine etwas verdünntere, stark gekühlte wss. Lsg. von AlJ_3, so erhält man schwach gelb gefärbte, lange, dünne Nadeln, die bei etwa —25° zu schmelzen beginnen und bei —18° völlig flüssig geworden sind. Panfiloff.

B. *Aluminiumjodat.* — Al wirkt auf konz. wss. HJO_3 langsam ein. Erhitzt man, so entwickelt sich J und Wasserstoff. Ditte.

C. *Aluminiumperjodat.* $Al(JO_4)_3,3H_2O$. — Aus salpetersaurer Lsg. kleine, farblose, durchsichtige Oktaeder. Eakle (*Z. Kryst.* 16, (1896) 576).

D. *Aluminiumjodid-Ammoniak.* — In gasförmigem NH_3 absorbiert AlJ_3 anfangs langsam NH_3, zerfällt aber bei gelindem Erwärmen in 1 bis 2 Tagen zu einem weißen, sehr zarten und lockeren Pulver, welches an der Luft einen Teil des NH_3 verliert. W. zersetzt unter Ausscheidung sämtlichen Aluminiums, beim Kochen mit W. entweichen auch erhebliche Mengen NH_3; daher muß die Verb. mehr als 3 Mol. NH_3 auf 1 Mol. AlJ_3 enthalten. Weber (*Pogg.* **103**, 263; *J. B.* **1857**, 154).

Aluminium und Phosphor.

A. *Aluminiumphosphid.* a) Al_3P und Al_2P_2. — Entstehen im elektrischen Ofen bei Anwendung von 300 Amp. und 70 V. als nichtflüchtige Verbb. von metallischem Aussehen und kristallinischem Bruch, welche an feuchte Luft gänzlich unbeständig sind. FRANCK (*Chem. Ztg.* 22, (1898) 240).

b) Al_5P_3. — Man leitet bei höherer Temp. Phosphordämpfe über Al und glüht dann die entstehende Verb. so lange, bis kein P mehr entweicht. Graues, kristallinisches Pulver. ROSSEL u. FRANCK (*Ber.* 27, (1894) 53). Bereits WÖHLER beobachtete, daß beim Glühen von Al im Phosphordampf unter ziemlich lebhafter Feuererscheinung eine schwarzgraue, pulverige Verb. entsteht, welche unter dem Polierstahl Metallglanz annimmt, nach PH_3 riecht und mit Wasser PH_3 entwickelt; er analysierte jedoch diese Verb. nicht. EMMERLING (*Ber.* 12, (1879) 153) vermochte WÖHLERS Phosphid nicht darzustellen; das Al blieb bei seinen Versuchen völlig unangegriffen. — Eine innige Mischung von Aluminiumpulver und rotem P wird im Strom von H schnell auf Weißglut erhitzt. Die Rk. ist ziemlich heftig. Das entstehende Prod. ist ähnlich Al_3P_7, jedoch etwas dunkler. FRANCK.

			FRANCK (Mittel)
5Al	135.20	59.28	59.18
3P	92.88	40.55	40.68
Al_5P_3	228.08	99.83	99.86

c) Al_3P_7. — In ein Verbrennungsrohr bringt man ein Schiffchen mit Aluminiumpulver und ein solches mit rotem P, verdrängt die Luft durch H, erhitzt dann zuerst das Al auf Rotglut, später den P, während man einen Strom von H derart durch die Röhre leitet, daß derselbe den P allmählich über das Al führt. Durch Schrägstellen der Röhre bewirkt man, daß der geschmolzene P immer wieder zurückläuft. Das Al erglüht plötzlich sehr hell, doch setzt man die Digestion mit Phosphordampf noch etwa eine Stunde länger fort, indem man die Temp. allmählich auf Weißglut steigert. — Grauschwarze, nicht geschmolzene M., als Pulver im durchfallenden Lichte grünlich. Beim Glühen an der Luft unverändert. Mit W. oder Säuren PH_3 entwickelnd; hierbei hinterbleibt bei der Zers. durch feuchte Luft ein weißer, durch W. ein braunschwarzer Nd. neben $Al(OH)_3$, durch Säuren oder Alkalien ein nur geringer, phosphorfreier Rückstand. FRANCK (*Chem. Ztg.* 22, (1898) 288). — Enthielt im Mittel von sechs Analysen nach Abzug eines in H_2SO_4 unl. Rückstandes 67.02 %, Al, 32.87 % P.

d) *Nicht analysierte Phosphide.* — Ein Gemisch gleicher Atome roten P und Aluminiumpulver bringt man mittels einer Zündkirsche im geschlossenen Tiegel zur Rk. Diese verläuft sehr heftig. Es hinterbleibt eine voluminöse, zerreibliche, schwarze M., welche die Form des Tiegels beibehält und im Innern einen Kegel von unangegriffenem Aluminiumphosphid enthält, welches gelblich ist. Entwickelt mit W. lebhaft nicht selbstentzündlichen PH_3. FONCÈZ-DIACON (*Compt. rend.* 130, (1900) 1315). So dargestellt bildet es mikroskopische, dicke Kristalle von etwas dunklerer Farbe als Schwefel. MATIGNON (*Compt. rend.* 130, (1902) 1393). — Erhitzt man P mit Al im geschlossenen Rohr in verd. Luft oder in H auf helle Rotglut, so erhält man ein in Nadeln kristallisierendes, an der Luft leicht zersetzliches Phosphid, welches aber schwer untersuchbar ist, da fast stets die Röhren springen. FRANCK.

B. *Aluminiumhypophosphit.* — Eine wss. Lsg. von H_3PO_2 wird in der Kälte mit Aluminiumhydroxyd gesättigt, filtriert und im Vakuum verdunstet. Hierbei entsteht ein dicker, schleimiger Nd., welcher zu einer nicht zerfließlichen, gummiartigen M. eintrocknet. Diese entwickelt beim Erhitzen in einer Retorte zuerst leichtentzündlichen, später schwerentzündlichen Phosphorwasserstoff und hinterläßt einen rötlichen Rückstand. H. ROSE (*Pogg.* 12, (1828) 86).

C. *Aluminiumphosphit.* a) *Basisches* (?) $2Al(OH)_3,Al_2(HPO_3)_3$ (?). — Verreibt man kolloidales $Al(OH)_3$ mit W. zu einem dünnen Brei und setzt H_3PO_3 hinzu, so setzt sich das Hydroxyd anfangs flockig ab, löst sich aber in größeren Mengen von H_3PO_3 fast völlig. Kocht man die so erhaltene Lsg., so entsteht ein amorpher Nd., welcher sich beim Abkühlen großenteils wieder löst und bei erneutem Kochen wieder ausfällt. Heiß filtriert, bis zur schwach sauren Rk. gewaschen und an der Luft getrocknet weißer Nd., sehr locker,

beim Erhitzen PH_3 gebend. Verliert bei 105° 16.18 %, bei 150° 20.60 % an Gewicht. Die bei 150° getrocknete Substanz enthielt 52.52 % u. 52.79 % H_3PO_3; ber. 54.06 %. GRÜTZNER (*Arch. Pharm.* **235**, (1897) 698).

b) *Normales* (?). — Fällt man die mit NH_3 neutralisierte wss. Lsg. von PCl_3 mit Alaunlösung, so verschwindet der entstehende Nd., bis die Alaunlösung im Ueberschuß vorhanden ist; auch die von der schließlich entstehenden Fällung abfiltrierte Fl. gibt beim Kochen noch einen starken Nd. — Weißes Pulver; entwickelt beim Glühen in einer Retorte H und Phosphordampf und hinterläßt einen weißen Rückstand. H. ROSE (*Pogg.* **9**, (1827) 39).

D. *Aluminiumorthophosphat.* I. *Natürliches*; vgl. S. 557. a) $3Al_2O_3,P_2O_5,18H_2O$. *Evansit.* Nierenförmige und kugelige Konkretionen. Härte 3.5; D. 1.939. DANA's Syst. 6. Aufl., S. 846. — b) $5Al_2O_3,2P_2O_5,16H_2O$. *Sphärit.* Durchscheinende Konkretionen. Härte 4; D. 2.536. DANA's Syst., S. 845. — c) $2Al_2O_3,P_2O_5,3H_2O$. *Augelit.* Derb. D. 2.77. DANA, S. 847. — d) $2Al_2O_3,P_2O_5,5H_2O$. *Türkis.* Nierenförmige, stalaktitische Massen, durch einige % CuO blau oder grün gefärbt. Härte 6; D. 2.6 bis 2.83. Vgl. DANA, S. 844. — e) $2Al_2O_3,P_2O_5,6H_2O$. *Peganit.* Rhombische Prismen. Ebenfalls durch CuO (und Fe_2O_3) grün gefärbt. Härte 3 bis 3.5; D. 2.50. DANA, S. 843. — f) $2Al_2O_3,P_2O_5,8H_2O$. *Fischerit.* Kleine, sechsseitige Prismen des rhombischen Systems, durch CuO (Fe_2O_3 und Mn_2O_3) grün gefärbt. Härte 5; D. 2.46. DANA's Syst., 6. Aufl., S. 843. — g) $3Al_2O_3,2P_2O_5,12H_2O$. *Wawellit.* Rhombische Säulen, häufiger kugelige Konkretionen mit strahligem Gefüge, weiß oder gefärbt. Härte 3.25; D. 2.337. DANA, S. 842. — h) $4Al_2O_3,3P_2O_5,3H_2O$. *Trelloit.* Blaßgrüne derbe, undeutlich spaltbare Massen. Härte gegen 6; D. 3.1. DANA, S. 847. — i) $2(Al_2O_3,P_2O_5),H_2O$. *Berlinit.* Durchscheinende, dichte Massen, farblos, grau oder blaßrot. Härte 6; D. 2.64. DANA, S. 847. — k) $Al_2O_3,P_2O_5,4H_2O$. *Variscit.* — l) $Al_2O_3,P_2O_5,5H_2O$. *Callainit.* Durchscheinende, grüne Massen von wachsartigem Gefüge. Härte 3.5 bis 4; D. 2.51. DANA's Syst., 6. Aufl., S. 825. — m) $Al_2O_3,P_2O_5,6H_2O$. *Zepharovichit.* Durchscheinende, gelbliche, grünliche oder grauweiße Massen von muscheligem Bruch. Härte 5.5; D. 2.384. BORICKI (*Ber. Wien. Akad.* 59, (1) 593; *J. B.* **1869**, 1235). — n) $Al_2O_3,P_2O_3,7H_2O$. *Minervit.*

II. *Künstliches.* a) *Basisches.* α) $2Al_2O_3,P_2O_5,8H_2O$. — 1. Wird aus einer Lsg. von Kaliumalaun durch Zusatz einer überschüssigen Lsg. von Na_2HPO_4 gefällt. MUNROE (*Ann.* **159**, (1871) 278). — 2. Digeriert man Al_2O_3,P_2O_5,aq 24 Stunden mit wss. NH_3, so geht die Hälfte des P_2O_5 in Lsg.; der Rückstand enthält auf 2 Mol. Al_2O_3, 1 Mol. P_2O_5, gibt jedoch beim Auswaschen stetig P_2O_5 ab. WITTSTEIN (*Repert.* [2] **64**, 332; *Berzel. J. B.* **27**, 167).

		MUNROE.
$2Al_2O_3$	41.87	
P_2O_5	28.86	28.71
$8H_2O$	29.27	30.17
$2Al_2O_3,P_2O_5,8H_2O$	100.00	

β) $3Al_2O_3,2P_2O_5$. *Mit 8 oder 12 Mol.* H_2O. — Durch Vermischen von saurem Aluminiumphosphat mit überschüssigem NH_3, FUCHS (*Schw.* **24**, (1818) 122), mit nicht überschüssigem NH_3, MILLOT (*Compt. rend.* **82**, 89; *J. B.* **1876**, 244), oder eines Aluminiumsalzes mit H_3PO_4 oder Na_2HPO_4 und darauffolgenden Zusatz von NH_3 oder Ammoniumacetat. FUCHS. Auch nach dem Glühen in Säuren löslich. MILLOT.

	Berechnet von KRAUT.		FUCHS.	RAMMELSBERG.
$3Al_2O_3$	309	38.19	37.2	36.78
$2P_2O_5$	284	35.11	35.1	34.57
$12H_2O$	216	26.70	28.0	28.98
$3Al_2O_3,2P_2O_5,12H_2O$	809	100.00	100.0	100.33

Die Verb. von RAMMELSBERG (*Pogg.* **64**, (1845) 405) wurde durch Auflösen von Al_2O_3,P_2O_5,aq in HCl und Fällen mit NH_3 dargestellt und lufttrocken analysiert; er berechnet dafür die Formel $4Al_2O_3,3P_2O_5,18H_2O$, welche 35.34 % Al_2O_3, 36.81 % P_2O_5 und 27.85 % H_2O verlangt. Die Formel $3Al_2O_3,2P_2O_5,12H_2O$ verlangt auf 100 T. Al_2O_3 91.91 T. P_2O_5, die Formel $4Al_2O_3,3P_2O_5$ für 100 T. Al_2O_3 108.15 T. P_2O_5. Gefunden auf 100 T. Al_2O_3 91.67 T. P_2O_5, FUCHS, 93.99 und 99.14 T. P_2O_5. RAMMELSBERG.

b) *Normales.* $AlPO_4$. *Wasserfrei und mit verschiedenem Wassergehalt* — 1. In kristallisierter wasserfreier Form durch Erhitzen einer mit H_3PO_4

stark angesäuerten Lsg. von $NaAlO_2$ im zugeschmolzenen Rohr während einiger Stunden auf 250°. Versucht man die Verb. in ähnlicher Weise, jedoch bei Abwesenheit von Natriumacetat darzustellen, so erhält man sie nur in Form eines sandigen Pulvers. DE SCHULTEN (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1583). — 2. Man kocht $Al(H_2PO_4)_3$ mit der zwanzigfachen Menge W. vier Stunden lang am Rückflußkühler und filtriert heiß. Enthält, so dargestellt, 1 Mol. H_2O. ERLENMEYER (*Ann.* **194**, (1876) 200). — 3. Das natürlich mit 3.5 Mol. H_2O als *Minervit* vorkommende Mineral erhält man durch Eintrocknenlassen von 1 Mol. gelatinösem $Al(OH)_3$ mit einer Lsg. von 3 Mol. $(NH_4)_2HPO_4$ bei 30°, Auswaschen des Rückstandes mit k. W., Lösen in HCl und Fällen mit Natriumacetat in der Kälte. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **116**, 1491; daselbst und *Compt. rend.* **116**, 1271; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, 884; *J. B.* **1893**, 350 über die natürliche B. von Aluminiumphosphaten). — 4. Man vermischt eine Alaunlösung so lange mit Na_2HPO_4, bis letzteres keinen Nd. mehr hervorbringt; die Fl. ist dann frei von Al, enthält jedoch viel freie H_3PO_4 und reagiert deshalb stark sauer. Der gallertartige Nd. trocknet zu einem weißen Pulver ein, welches lufttrocken 4.5, über H_2SO_4 getrocknet 3 Mol. H_2O enthält. RAMMELSBERG. — 5. Man fällt Aluminiumsalze durch Na_2HPO_4 oder eine Lsg. von Aluminiumphosphat in S. durch NH_3 und behandelt in beiden Fällen den Nd. mit Essigsäure. Nach dem Glühen unl. in Säuren. MILLOT (*Compt. rend.* **82**, 89; *J. B.* **1876**, 244). Nach LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] **59**, 19; *J. B.* **1849**, 230) ist die ähnlich dargestellte Verb. auch nach dem Glühen in S. löslich. Nach LUDWIG entspricht die Zus. der Verb. nicht genau der Formel $AlPO_4$. Wurde dieselbe durch überschüssiges Na_2HPO_4 aus Kaliumalaun ausgefällt, so besaß sie die Zusammensetzung $8Al_2O_3,9P_2O_5$; aus sd. chlorwasserstoffsaurer Lsg. von Aluminiumphosphat durch Natriumacetat gefällt, besaß sie die Zus. $AlPO_4$ oder $16Al_2O_3,15P_2O_5$; aus k. alkal. Lsg. von Aluminiumphosphat durch Essigsäure gefällt war die Zus. $16Al_2O_3,15P_2O_5$. Durch Eingießen einer Lsg. von $AlCl_3$ in eine solche von Na_2HPO_4 erhielt SCHWEITZER (*Ber.* **3**, (1870) 310 Korr.) einen Nd. von der Zus. $4Al_2O_3,5P_2O_5,58H_2O$.

Nach 1) hexagonale, zugespitzte Prismen. Doppelbrechend, positiv. $D.^{2.59}$. Verliert bei Rotglut nicht an Gewicht, schmilzt bei Weißglut noch nicht. Unl. in konz. HCl oder HNO_3, wird von h. konz. H_2SO_4 schwierig angegriffen. DE SCHULTEN. — Nach 2) leicht zu Boden sinkendes, mikrokristallinisches Pulver. ERLENMEYER. — Nach 3) dreieckige Blättchen und kleine, kurze Prismen, GAUTIER. — Schmilzt in der Glühhitze nicht. LUDWIG. Wird beim Glühen mit Kohle nicht zersetzt; beim Schmelzen mit Fe und SiO_2 nimmt das Fe sämtlichen P in Form von Phosphid auf. SCHLÖSING; GRANDEAU (*Traité d'analyse, Paris* **1877**, 70). — Beim Schmelzen mit K_2CO_3 wird nur ein Teil des P_2O_5 entzogen, zugleich löst sich beim Behandeln der Schmelze mit W. etwas Al_2O_3. RAMMELSBERG, gegen VAUQUELIN (*Ann. Chim.* **96**, (1815) 213; *Ann. Chim. Phys.* **21**, (1822) 138). — Beim Erhitzen mit Alkalisulfat entsteht neben kristallisiertem Al_2O_3 auch noch ein Alkalialuminiumphosphat, und zwar um so weniger des letzteren, je höher die Temp. ist; vollständige Zers. ist jedoch schwierig. GRANDEAU (*Compt. rend.* **95**, 921; *J. B.* **1882**, 278; *Compt. rend.* **100**, 1134; *J. B.* **1885**, 436).

Eine kolloidale Lsg. von $AlPO_3$ erhält man, wenn man eine 5 %ige Lsg. von $AlCl_3$ (auf wasserfreies Salz berechnet) mit dem gleichen Vol. einer 10 %igen Lsg. von $(NH_4)_2HPO_4$ versetzt und nach dem Umschütteln bis zum schwachen Geruch NH_3 hinzufügt. Der Nd. geht in Lsg., aus welcher man die Kristalloide durch Dialysieren entfernen kann. Die so erhaltene Lsg. ist geschmacklos, neutral, und kann durch verschiedene Salze zum Gelatinieren gebracht werden. SELL (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **12**, V, 388; *C.-B.* **1904**, I, 1472). — Für die Verhältnisse bei der Lsg. in W. gilt das von CAMERON u. HURST für $Ca_3(PO_4)_2$ ermittelte, nur wird die Löslichkeit durch Fremdsalze zuweilen in anderer Art beeinflußt. — Wss. NH_3 entzieht wenig oder kein P_2O_5; hierbei geht auch etwas Al_2O_3 in Lsg. LUDWIG. In wss. NH_3 löst es

sich nur bei Ggw. von überschüssigem Alkaliphosphat oder -arsenat; Zusatz von Essigsäure fällt die Verb. wiederum aus. DE KONINCK u. THIRIART (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 90). — Beim Kochen mit wss. K_2CO_3 wird nur etwa ein Viertel des P_2O_5 entzogen. RAMMELSBERG. — Ll. in wss. KOH; aus dieser Lsg. fällt NH_4Cl die Verb. wieder unverändert aus. Wss. $Ca(OH)_2$ oder $CaCl_2$ fällen sämtliches P_2O_5 als $Ca_3(PO_4)_2$, während Al_2O_3 in Lsg. bleibt oder sich doch dem Nd. durch wss. KOH entziehen läßt. FUCHS. $BaCl_2$ wirkt auf die alkal. Lsg. in gleicher Weise wie $CaCl_2$. Leitet man H_2S bis zur Sättigung ein oder fällt man mit $(NH_4)_2S$, so fällt eine phosphorsäureärmere Verb. aus, während der Rest des P_2O_5 in Lsg. bleibt. LUDWIG. — Löst sich in H_2SO_4; versetzt man diese Lsg. mit K_2SO_4 und A., so scheidet sich sämtliches Al_2O_3 in Form von Alaun ab. RAMMELSBERG. 2 Mol. $Al_2(SO_4)_3$ vermögen 1 Mol. $AlPO_4$ in Lsg. zu erhalten. LIECHTI u. SUIDA (*Mitt. techn. Gew.-Museum, Wien*, **1**, 3; *J. B.* **1893**, 1785). — Versetzt man die chlorwasserstoffsaure Lsg. mit Weinsäure, darauf mit NH_3, so fällt auf Zusatz von $MgCl_2$ sämtliches P_2O_5 als $(NH_4)MgPO_4$ aus, während sämtliches Al_2O_3 in Lsg. bleibt. OTTO. — Löst sich in wss. Mineralsäuren, jedoch nicht (oder nur wenig, WITTSTEIN) in Essigsäure. LUDWIG. Von dem gefällten Salz lösen sich in 1 l 2 %iger Essigsäure 0.375 %, in 1 l 10 %iger Essigsäure 0.300 g. Diese Lsg. trübt sich nicht wesentlich beim Kochen; die Phosphorsäure ist in ihr stark angereichert (87.1 statt 54.8 %) (vgl. $Be_3(PO_4)_2$). SESTINI (*Gazz. chim. ital.* **20**, 313; *J. B.* **1890**, 545). Auf die Löslichkeit in Essigsäure ist die Ggw. von Ammoniumacetat von Einfluß. YOUNG (*Analyst* **15**, 61, 83; *C.-B.* **1890**, I, 835, 1014). Fällt man die Lsg. in HCl mit Natriumacetat, so bleibt ein Teil des P_2O_5, aber kein Al_2O_3 in Lsg. LUDWIG. Aus der möglichst neutralen salpetersauren Lsg. fällt Bleiacetat einen Teil des P_2O_5 als Bleiphosphat, FUCHS; $AgNO_3$ fällt bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak Ag_3PO_4. H. ROSE (*Pogg.* **76**, (1849) 26). Löst sich in größeren Mengen von Alaunlösung, ROSE, in wss. Aluminiumacetat und anderen Aluminiumsalzen; daher gibt $(NH_4)NaHPO_4$ bei vorsichtigem Zutropfen anfangs keine Fällung. FLEISCHER (*Z. anal. Chem.* **6**, 28; *J. B.* **1867**, 844). Die Lsg. in Alaun trübt sich beim Erhitzen und wird beim Erkalten wieder fast ganz klar. H. ROSE. — In Ammoniumoxalat und ammoniakalischem Ammoniumcitrat löst sich $AlPO_4$ leichter als $FePO_4$. MILLOT. Ueber Löslichkeit in Citratlösungen vgl. ERLENMEYER (*Ber.* **14**, 1869; *J. B.* **1881**, 1289).

	Berechnet von DE SCHULTEN.	RAMMELSBERG.			DE SCHULTEN.
Al_2O_3	42.0	41.23	38.46	39.89	42.4
P_2O_5	58.0	58.77	61.54	60.11	58.5
$AlPO_4$	100.0	100.00	100.00	100.00	100.9

		ERLENMEYER.
Al_2O_3	32.45	32.30
P_2O_5	44.82	44.74
H_2O	22.73	22.96
$AlPO_4,H_2O$	100.00	100.00

Enthält nach RAMMELSBERG, WITTSTEIN, MILLOT Al_2O_3 und P_2O_5 im Verhältnis 1 : 1; vgl. dagegen oben, LUDWIG, SCHWEITZER. Enthält nach WITTSTEIN 4 Mol., nach MILLOT 1 Mol. H_2O; nach RAMMELSBERG enthält es lufttrocken 4.5, nach dem Trocknen über H_2SO_4 3 bis 4 Mol. H_2O.

c) *Saures.* α) $2Al_2O_3,3P_2O_5,16H_2O$. — Man kocht die klare Mischung von 6 Mol. $(NH_4)H_2PO_4$ mit 2 Mol. $Al_2(SO_4)_3$ unter Zusatz von H_2SO_4, welche die Abscheidung von überschüssigem Aluminiumhydroxyd verhindert, filtriert und wäscht h. aus. Der nach: $2Al_2(SO_4)_3 + 6(NH_4)H_2PO_4 = 2Al_2O_3.3P_2O_5 + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2SO_4 + 3H_2O$ sich bildende Nd. würde beim Erkalten in der Mutter-

lauge wieder verschwinden. Verliert bei 110° 6 Mol. H_2O. Nach dem Glühen in Säure unlöslich. MILLOT (*Bull. soc. chim.* [2] **22**, 244; **26**, 267; *J. B.* **1874**, 269; **1876**, 244).

β) $Al_2O_3,2P_2O_5,8H_2O$. — Man behandelt *α*) mit k. oder auf 100° erwärmter H_3PO_4 und wäscht aus. Ist nach dem Glühen in Säuren und in Königswasser unlöslich. MILLOT.

γ) $Al_2(H_2PO_4)_4(HPO_4),2H_2O$. — Man verdunstet eine Lsg. von $AlPO_4$ in H_3PO_4 über H_2SO_4 ohne Erwärmung; nachdem ein klarer Sirup entstanden ist, wird dieser mit etwas W. versetzt, die dabei entstehende, amorphe Ausscheidung abfiltriert und abermals im Exsikkator stehen gelassen. Besonders bei öfterem Umrühren treten dann kleine, sechsseitige Blättchen in der Fl. auf, welche sich allmählich so vermehren, daß die M. das Aussehen von mit W. angerührtem Stärkekleister annimmt. Schließlich entsteht ein fester Kuchen, der mit Ae. ausgewaschen wird. — Blendend weißes Kristallmehl, aus sechsseitigen Blättchen bestehend. Wird durch k. W. in $Al(H_2PO_4)_3$ und in $Al_4(H_2PO_4)_2(HPO_4)_5$ zersetzt. Verliert bei 100° 6.27% H_2O; ber. 6.15%. ERLENMEYER.

		ERLENMEYER.		
Al_2O_3	17.61	17.02		
P_2O_5	60.81	61.59	61.39	
H_2O	21.58			21.66
$Al_2(H_2PO_4)_4(HPO_4),2H_2O$	100.00			

δ) $Al(H_2PO_4)_3$. — Eine Lsg. von einem Mol. $AlPO_4$ in elf Mol. H_3PO_4 wird auf dem Wasserbade eingedampft, wobei die Verb. bald als blendend weißes Kristallpulver ausfällt. U. Mk. deutlich ausgebildete Kristalle von prismatischem Habitus. Zerfließt an der Luft ungemein leicht zu einem durchsichtigen Sirup, aus dem sich erst nach längerer Zeit perlmutterglänzende, drei- und sechsseitige Täfelchen absetzen. Vollkommen löslich in wenig k. W., auch beim Kochen tritt nur in verd. Lsg. (1 : 20) Zers. ein unter B. von $AlPO_4$, welches sich beim Erkalten um so schneller wieder löst, je verdünnter die Lsg. war. ERLENMEYER (*Ann.* **194**, (1878) 196); auch HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET (*Compt. rend.* **106**, (1888) 136).

		ERLENMEYER.	
Al_2O_3	16.14	16.53	16.34
P_2O_5	66.89	66.91	67.14
H_2O	16.96	16.56	16.52
$Al(H_2PO_4)_3$	99.99	100.00	100.00

ε) $Al_4(H_2PO_4)_2(HPO_4)_5$. — Entsteht nach: $5Al_2(H_2PO_4)_4(HPO_4) = 6Al(H_2PO_4)_3 + Al_4(H_2PO_4)_2(HPO_4)_5$ beim Auftropfen von k. W. auf die in einem Filter befindliche Verb. *γ*), bis die saure Rk. sowohl im ablaufenden W. als auch am Filterrand verschwunden ist. Blendend weißes Kristallpulver, mikrokristallinisch. Wird durch sd. W. schnell weiter zersetzt. ERLENMEYER.

E. *Aluminiumpyrophosphat.* a) *Normales.* $Al_4(P_2O_7)_3,10H_2O$. — $Na_4P_2O_7$ fällt aus einer Alaunlösung einen weißen Nd., welcher sich im Ueberschuß eines der beiden Bestandteile wieder löst und aus dieser Lsg. weder durch NH_3 noch durch $(NH_4)_2S$ fällbar ist. ROSE (*Pogg.* **76**, (1849) 16); WITTSTEIN (*Repert.* **63**, (1838) 224). — Man fällt eine wss. Lsg. von $AlCl_3$ durch $Na_4P_2O_7$, wobei eine neutrale Fl. entsteht. — Amorpher, weißer Nd., löslich in Mineralsäuren und in einer Lsg. von $Na_4P_2O_7$, unl. in Essigsäure. Die Lsg. in SO_2 wird durch Kochen amorph gefällt. Löslich in wss. KOH und NH_3; löst man aber in HCl, so wird diese Lsg. durch NH_3 wieder gefällt und die so erhaltene Fällung ist in einem Ueberschuß von NH_3 unlöslich. SCHWARZENBERG (*Ann.* **65**, 147; *J. B.* **1847** u. **1848**, 348). — Die bei 110° getrocknete Verb. verlor beim Glühen 22.78% H_2O; ber. für 10 Mol. 22.11%. SCHWARZENBERG.

Wasserfrei.			SCHWARZENBERG.
$2Al_2O_3$	205.6	32.43	32.52
$3P_2O_5$	428.4	67.57	67.48
$Al_4(P_2O_7)_3$	634.0	100.00	100.00

b) *Saures.* $Al_2H_6(P_2O_7)_3,H_2O$. — Man löst Al_2O_3 in H_3PO_4, erhitzt schnell auf 150 bis 200° und erhält einige Zeit bei dieser Temp. — Lange, doppelbrechende Nadeln. HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET (*Compt. rend.* **106**, (1888) 136). [Von diesen zwar nicht ausdrücklich als Pyrophosphat bezeichnet, jedoch der Darst. nach wahrscheinlich als solches anzusehen. EPHR.]

F. *Aluminiummetaphosphat.* $Al(PO_3)_3$. — 1. Dampft man die Lsg. von Aluminiumhydroxyd in überschüssiger verd. H_3PO_4 ein und erhitzt auf 316°, so scheidet sich ein weißes Pulver aus, welches in W. und konz. Säuren unl. ist. Dasselbe enthält 19.39% Al_2O_3; ber. 19.35%. MADDRELL (*Ann.* **61**, 59; *J. B.* **1847** u. **1848**, 355). — Völlig unl. in Säuren, auch in konzentrierten. Schmilzt nicht in der Lötrohrflamme. D. 2.779. JOHNSSON (*Ber.* **22**, (1889) 976). — 2. In kristallisierter Form durch Schmelzen von Al_2O_3 mit überschüssiger HPO_3, wobei man, um den Schmp. der HPO_3 herabzusetzen, etwas Ag_3PO_4 hinzusetzt. Beim Auslaugen mit W. hinterblieben farblose, durchsichtige Kristalle, Würfeloktaeder, ohne Wirkung auf polarisiertes Licht. HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET (*Compt. rend.* **96**, (1883) 860). Ob die Kristalle in Form von Würfeln, Oktaedern oder Tetraedern ausgebildet sind, hängt von der Temp. der Darst. ab. HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET (*Compt. rend.* **106**, (1888) 137).

G. *Diamidopyrophosphorsaures Aluminium.* — Man zersetzt die Lsg. von Phosphornitrilchlorid mit alkoholischem NH_3, säuert an und versetzt mit einer Alaunlösung. Erst beim Kochen entsteht ein weißer, flockiger Nd., der sich in NH_3, nicht aber in verd. Säuren löst. GLADSTONE (*Ann.* **76**, (1850) 82).

H. *Nitrilotrimetaphosphorsaures Aluminium.* — In der Lsg. der freien S. (vgl. Bd. I, 3, S. 234) bringt $Al_2(SO_4)_3$ einen äußerst voluminösen Nd. hervor, der sich schwierig auswaschen läßt. In trockenem Zustande wird die Verb. durch konz. HCl oder HNO_3 anscheinend gar nicht verändert, konz. H_2SO_4 löst langsam bei andauerndem Kochen. Warmes wss. NaOH löst sehr leicht, doch fällt die Verb. durch H_2SO_4 unverändert wieder aus; wie NaOH wirkt auch Ammoniumkarbonat, dagegen löst NH_3 nicht. MENTE (*Ann.* **248**, (1888) 254).

J. *Ammoniumaluminiumphosphat.* $(NH_4)H_2PO_4,AlPO_4$. — Eine Lsg. von 10 g $AlCl_3$ in 300 ccm HCl (1:1) wird bei 65° unter Rühren mit einer h. gesättigten Lsg. von $(NH_4)_2HPO_4$, dann mit dem festen Salz bis zur völligen Sättigung versetzt; schließlich soll das Vol. 1000 ccm und die zugesetzte Menge $(NH_4)_2HPO_4$ 230 g betragen. Der anfänglich ausfallende, gelatinöse Nd. wird beim Rühren und indem man die Temp. im Laufe einer halben Stunde bis auf 90° ansteigen läßt, pulverig und dicht. Nach weiterem kurzen Erhitzen und Stehenlassen über Nacht hebert man ab und dekantiert einige Male mit A. von 50%, welchem 1% NH_4Cl zugesetzt ist, schließlich nur mit A. von 50%. — Hydrolysiert und löst sich in gleicher Weise wie die analoge Eisenverbindung; auch in Alkalien löst es sich vollkommen. Beim Erhitzen gibt es NH_3 und und H_2O ab. COHEN (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 720).

	Berechnet.	COHEN. Gefunden.
NH_4	7.61	7.79
Al	11.42	11.53
P	26.13	26.16

K. $Al_3(PS_3)_2$. — Man erhitzt ein Gemenge von 1.62 Teilen Al, 3.84 Teilen S und 1.24 Teilen P 24 Stunden lang auf Rotglut. — Lange, weißliche Nadeln, stark am Glasrohr anhaftend. Aeußerst veränderlich an der Luft, mit W. augenblicklich unter B. von H_2S reagierend; desgl. mit Säuren. Ferrand (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 428; auch *Compt. rend.* **122**, (1896) 621, 886).

		Ferrand.
Al	24.21	24.08 (Diff.)
S	57.26	57.23
P	18.53	18.69
$Al_3(PS_3)_2$	100.00	100.00

L. $Al_2P_3S_9$. — Man erhitzt im zugeschmolzenen Rohr 1.5 g Al, 5 g S und 2 g roten P. Weiße, stellenweise etwas bräunliche M., aus länglichen, durchsichtigen Kristallblättern bestehend. Auslöschung longitudinal. Wird an der Luft schnell matt und zersetzt sich mit W. unter Entw. von H_2S. Friedel (*Compt. rend.* **119**, (1894) 260; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 1059).

		Friedel.
Al	12.42	12.99
S	66.20	65.57
P	21.38	
$Al_2P_3S_9$	100.00	

M. $Al_2P_2S_7$. — Durch 24-stündiges Erhitzen eines Gemisches von 0.62 Teilen P, 2.24 Teilen S und 0.54 Teilen Al. — Lange, weißliche Nadeln, stark an den Glaswandungen haftend. Sehr unbeständig an feuchter Luft, zersetzt sich heftig mit W. oder Säuren. Ferrand.

		Ferrand.
Al	15.93	16.12 (Diff.)
S	65.84	65.05
P	18.23	18.83
$Al_2P_2S_7$	100.00	100.00

N. *Aluminiumchlorid-Phosphorwasserstoff.* $3AlCl_3,PH_3$. — $AlCl_3$ absorbiert in der Kälte sehr langsam PH_3, so daß nach fünf Stunden nur 3.81% aufgenommen sind; erhitzt man es jedoch in einem starken Strom von PH_3 bis zum Sublimieren, so nimmt es reichliche Mengen des Gases auf, worauf die Verb. in Kristallen sublimiert. Diese entwickeln mit W. oder wss. NH_3 Phosphorwasserstoff. H. Rose (*Pogg.* **24**, (1832) 295).

		H. Rose.
$3AlCl_3$	92.10	91.29
PH_3	7.90	8.71
$3AlCl_3,PH_3$	100.00	100.00

O. *Aluminiumchlorid-Phosphorpentachlorid.* $AlCl_3,PCl_5$. — Wird erhalten durch Einw. von Al auf überschüssiges PCl_5, Baudrimont (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, (1864) 41), oder neben $POCl_3$ durch Glühen von Al_2O_3 im Dampfe von PCl_5. Weber (*Pogg.* **107**, 375; *J. B.* 1859, 77). Auch direkt durch Vereinigung der Komponenten; da die Verb. weniger flüchtig ist als die Komponenten, so kann überschüssig angewandtes PCl_5 bei 180° vertrieben werden. — Fast weiße, leicht schmelzbare, beim Erkalten kristallinisch (hornartig, Baudrimont) erstarrende Masse. Weber. Verflüchtigt sich erst oberhalb 400° und liefert bei langsamer Sublimation weiße Flocken, die an der Luft rauchen und sich mit W. unter Zischen zersetzen. Baudrimont. — P zersetzt unter B. von PCl_3; S unter B. einer dunkelroten M.; beim Erwärmen mit KCl entsteht Kaliumaluminiumchlorid, während PCl_5 verdampft. Weber.

	Berechnet von Weber.	Baudrimont.	Weber.	
Al	8.00			
Cl	82.88	82.00	81.90	82.10
P	9.12	9.18	9.25	9.12
$AlCl_3,PCl_5$	100.00			

P. *Aluminiumchlorid-Phosphoroxychlorid.* $AlCl_3,POCl_3$. — Die Komponenten vereinigen sich in der Wärme zu einer weißen M., welche sich in überschüssigem $POCl_3$ löst und bei langsamem Erkalten in kleinen, farblosen Nadeln kristallisiert. Kann durch anhaltendes Erhitzen in einem trockenen Luftstrom von überschüssigem $POCl_3$ befreit werden. Schmilzt bei 165°, erstarrt beim Erkalten ausgeprägt kristallinisch, siedet unterhalb Rotglut und zersetzt sich nicht, wenn man es in Dampfform durch lange, glühende Röhren leitet. — Zerfließlich, löst sich in W. unter Zers. zu einer klaren Flüssigkeit. Casselmann (*Ann.* **98**, 220; *J. B.* **1856**, 282).

		Casselmann.
Al	9.53	9.07
Cl	74.11	73.93
P	10.78	10.15
O	5.58	
$AlCl_3,POCl_3$	100.00	

Aluminium und Bor.

A. *Aluminiumborid.* — Legierungen von Al und B lassen sich nach dem Verfahren von E. u. A. Cowles zur Darst. von Al (S. 570) darstellen, wenn man statt eines Metalles Bor zusetzt. Hunt (*Chem. N.* 53, 64; *J. B.* **1886**, 2018). — Durch Erhitzen von B mit Al oder durch Schmelzen von B_2O_3 oder Natriumborofluorid mit Al erhielten Wöhler u. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 52, 67; *J. B.* **1857**, 86; *Ann.* **141**, 268; *J. B.* **1867**, 137) zwei als graphitartiges und als diamantartiges Bor betrachtete Substanzen. Ersteres erkannten sie selbst später als Al_2B_4, letzteres erkannte Hampe (*Ann.* **183**, (1876) 75) als ein Gemenge von Al_2B_{24} und $Al_3C_2B_{48}$.

a) Al_2B_4. — Bildet sich bei der Darst. der sog. Bordiamanten, vgl. Bd. I, 3, S. 390, besonders wenn man die aus B und Al oder aus B_2O_3 und Al bestehende Beschickung nicht zu stark und zu lange erhitzt. Oder man leitet über Al, welches in einem Porzellanschiffchen zu heller Rotglut erhitzt wird, einen Strom von BCl_3 gemengt mit CO, wobei $AlCl_3$ verdampft und eine etwas spröde kristallinische M. mit glänzenden Spaltungsflächen erhalten wird, die an der Oberfläche glänzende, breite, hexagonale Blätter zeigt. Entsteht schließlich, wenn man 8 T. $KBFl_4$, 9 T. KCl, 7 T. NaCl und 5 T. Al bei Silberschmelzhitze schmilzt. — Der auf diese Weise erhaltene Regulus wird von überschüssigem Al durch Behandeln mit wss. HCl, NaOH und nötigenfalls noch mit HFl befreit, wobei Al_2B_4 zurückbleibt. — Sehr dünne, blaß kupferfarbene, vollkommen und stark metallglänzende hexagonale Tafeln mit sehr schmalen Seitenkanten; selbst in den dünnsten Blättchen vollkommen durchsichtig. — Verbrennt nicht beim Erhitzen bis zum Glühen, läuft aber dunkel stahlfarben an; verbrennt in gasförmigem Cl unter B. von $AlCl_3$ und BCl_3. Löst sich sehr langsam in h. konz. HCl und h. wss. NaOH, leicht in mäßig konz. w. HNO_3. Gefunden 54.91 und 54.02 % Al; ber. 55.55 %. Wöhler u. Deville.

b) Al_2B_{24}. — 1. Entsteht, wenn B_2O_3 bei Abwesenheit von C zwei bis drei Stunden mit Al mindestens auf Eisenschmelzhitze erhitzt wird. Man benutzt hierzu Thontiegel, in welche man 200 g wasserfreie B_2O_3 und in diese eingebettet ein Stück Al von 100 g bringt. Mehrere Stücke Al würden sich nicht zu einem Regulus vereinigen. Der Tiegeldeckel wird mit Kaolinbrei gut verklebt und der so vorbereitete Tiegel in einen zweiten hessischen Tiegel gestellt; der Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln wird mit durch HCl gereinigtem Quarzsand ausgefüllt und auch der hessische

Tiegel verdeckt und verklebt. Als Brennmaterial dient aschearmer Koks von Walnußgröße, womit man den Ofen gefüllt erhält; nach dreistündigem Schmelzen läßt man, zwecks Erzielung größerer Kristalle, möglichst langsam abkühlen. — Nach dem Zerschlagen der Tiegel findet man eine obere, glasige Schlackenschicht von Aluminiumborat, dann eine dichte, graue Schicht, welche aus Al_2O_3 besteht, und welche im Innern mit einer dünnen Lage von Al und von schwarzen, aus Al_2B_{24} bestehenden Kristallen ausgekleidet ist; letztere haften nach dem Auflösen des Al noch fest an dem Al_2O_3. Endlich findet sich am Boden der von den übrigen Kristallen des Al_2B_{24} erfüllte Aluminiumregulus. Man befreit ihn von der Schlacke und behandelt ihn mit wss. HCl, wobei sich weiße Flocken von Kieselsäure, ferner gelbe, wahrscheinlich aus Silicon bestehende Flocken, außerdem Blättchen von Al_2B_4, schließlich schwarze Kristalle von Al_2B_{24} und dunkelschokoladenfarbene Flitter von Si abscheiden. Man behandelt den abfiltrierten und ausgewaschenen Rückstand mit wss. KOH, welches die weißen und gelben Flocken unter Entw. von H löst und sich durch Aufnahme von Cu, wenn solches in dem Al enthalten war, blau färbt. Die schwarzen Kristalle überziehen sich hierbei zuweilen mit einer dünnen Schicht von Cu, die man nach Beseitigung des KOH durch Digestion mit wss. konz. HCl bei Luftzutritt entfernt. Es hinterbleibt ein Gemenge von Al_2B_4, von Si und von den schwarzen Kristallen, welche man durch Schlämmen möglichst absondert. Sie werden hierauf mit wss. KOH gekocht, so lange sich noch H entwickelt, wodurch der Rest des Si und des Al_2B_4 gelöst wird. Der Rückstand, welcher noch wiederholt mit konz. HCl auszukochen und zu waschen ist, besteht aus Al_2B_{24}, vermischt und verwachsen mit Kristallen von unl. Al_2O_3. Völlige Reinigung bewirkt man durch sorgfältiges Auslesen; man kann auch, jedoch weniger zweckmäßig, das Al_2O_3 durch wochenlanges Kochen mit konz. H_2SO_4 entfernen, welche täglich abzugießen und nach wiederholtem Auskochen des Rückstandes mit konz. HCl zu erneuern ist; hierbei wird jedoch auch Al_2B_{24} oberflächlich angegriffen. 100 g Al liefern 2.5 bis 3 g der Kristalle, davon 1 g ausgelesene, der Rest mit Al_2O_3 vermischt. — Auch durch Schmelzen von Al mit B_2O_3 und Kryolith oder Flußspat, oder durch Ueberleiten von BFl_3 über geschmolzenes Al erhält man Al_2B_{24}, jedoch weniger zweckmäßig. HAMPE (*Ann.* **183**, (1876) 75). — 2. Ein Gemisch von 250 g B_2O_3, 250 g S und 600 g Al in Griesform werden nach dem aluminothermischen Verfahren zur Entzündung mittels Magnesiumband gebracht, wegen der starken Rauchentwicklung zweckmäßig im Freien. Die Schmelze wird mit W. zersetzt, das sich aus dem Al_2S_3 bildende Aluminiumhydroxyd abgeschlämmt und sodann die noch vorhandenen Aluminiumkügelchen mechanisch ausgelesen. Hierauf übergießt man mit konz. HCl, läßt, nachdem die erste, heftige Einw. vorüber ist, einige Tage in gelinder Wärme stehen und schlämmt die aus amorphem Bor und helleren Verunreinigungen bestehenden leichten Partikeln ab. Sodann kocht man einige Stunden mit konz. HCl, erwärmt dann einige Stunden mit wss. HFl und läßt schließlich mehrere Tage in der Wärme stehen. BILTZ (*Ber.* **41**, (1908) 2634).

Schwarze, in dünnen Splittern mit dunkelroter Farbe durchscheinende Kristalle des monoklinen Systems. Nach der Orthodiagonale verlängerte Tafeln, häufig Zwillinge nach der herrschenden Tafelfläche. — Stark glänzend, läuft beim Erhitzen an der Luft stahlblau an, verändert sich aber selbst beim Glühen in O nicht. $D.^{17.2}$ 2.5345. HAMPE; $D._4^{18}$ 2.554 $\pm$ 0.005. BILTZ. Härter als Korund, etwas weicher als Diamant, zu einem braunroten Pulver zerreiblich. Rhombisch, möglicherweise monoklin. Die endgültige Entscheidung kann erst die nähere physikalische Untersuchung bringen. a : b : c = 0.71[illegible]0 : 1 : 0.7139. Formen: m{110}, q{011}, o{111}. (110):(1$\bar{1}$0) = 70°59′; (110):(111) = 39°7′; (110):(011) = 70°17′; (011):(0$\bar{1}$1) = 71°3′. — Nicht angreifbar durch HCl und

wss. KOH, kaum angreifbar durch sd. konz. H_2SO_4 (vgl. oben). Heiße konz. HNO_3 löst allmählich vollständig, wobei beigemengtes Al_2O_3 zurückbleibt. Schmelzendes KOH oder $PbCrO_4$ oxydieren unter Feuererscheinung, geschmolzenes KNO_3 greift nicht an, schmelzendes $K_2S_2O_7$ löst langsam. Die Kristalle bilden mit Pt in der Lötrohrflamme eine leicht schmelzbare Legierung. HAMPE.

	Berechnet von HAMPE.	HAMPE. 1.	2.	3.	BILTZ.
Al	82.76	16.85	17.00	17.30	16.5 bis 17.1
B	17.24	82.95	82.84	82.70	82.7 bis 84.7
Al_2B_{24}	100.00	99.80	99.84	100.00	

1) enthielt 0.16 % Fe, 0.04 % Cu; 2) enthielt 0.09 % Fe, 0.07 % Cu. Die Kristalle sind frei von Si, C und Stickstoff. HAMPE.

B. *Aluminiumborat.* a) $3Al_2O_3,B_2O_3$. — Al_2O_3 ist in geschmolzenem B_2O_3 nicht wesentlich löslich. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, 225; *C.-B.* **1904**, II, 399). Al_2O_3 bleibt beim Glühen mit B_2O_3 im Porzellanofen unverändert zurück, glüht man jedoch Al_2O_3 im Porzellanofen mit Borax, so erhält man außer Rhomboedern von Korund, Nadeln von D. 2.96 bis 3.00, welche 82.4 % Al_2O_3 enthalten; ber. für $3Al_2O_3,B_2O_3$ 81.53 % Al_2O_3. Dieselben sind härter als Quarz, unl. in HNO_3, und entstehen auch, wenn dem obigen Gemenge CdO oder BeO und $CaCO_3$ zugesetzt wird; in letzterem Falle bildet sich außerdem Chrysoberyll. EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, (1851) 62; *J. B.* **1851**, 12). Erhitzt man es bei Rotglut in einem Strome von CCl_4, so wird es vollkommen verflüchtigt. QUANTIN (*Compt. rend.* **106**, 1074; *J. B.* **1888**, 534). — Auch durch Glühen von Al_2O_3 im Dampfe von BCl_3, TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 75, 1819; *J. B.* **1872**, 211), durch Glühen von $AlFl_3$ mit B_2O_3, FRÉMY u. FEIL (*Compt. rend.* 85, 1029; *C.-B.* **1878**, 12), wird Aluminiumborat gebildet. Das durch Schmelzen von B_2O_3 mit Al bei der Darst. von Aluminiumborid sich bildende glasartige Aluminiumborat gibt beim Behandeln mit sd. W. große Mengen B_2O_3 ab und hinterläßt gallertartiges, fast reines Aluminiumhydroxyd. WÖHLER u. DEVILLE (*Ann.* **101**, (1857) 11).

b) *Gefällte Borate.* — Al_2O_3 löst sich nicht in sd. wss. H_3BO_3. TISSIER (*Compt. rend.* **39**, 192; **44**, 411; *J. B.* **1854**, 299; **1857**, 94). Digeriert man gelatinöses Aluminiumhydroxyd mit wss. H_3BO_3, so geht nichts von dem Hydroxyd in Lsg., sondern dasselbe vereinigt sich zu einer weißen Masse, die getrocknet die Zus. Al_2O_3,B_2O_3 besitzt, stark lichtbrechend ist, von Säuren, selbst von konz. H_2SO_4 sehr schwer angegriffen wird und sich in schmelzendem KOH löst. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 259; *Compt. rend.* **96**, (1883) 1663). — Vermischt man die Lsg. eines Aluminiumsalzes mit sd. wss. H_3BO_3, darauf mit $Na_2B_4O_7$ bis zur Neutralisation, so entsteht ein Nd. TISSIER. Aus einer Alaunlösung fällt $Na_2B_4O_7$ perlglänzende, sich zart anfühlende Schuppen. BEUDANT. Sowohl $Na_2B_4O_7$ wie $NaBO_2$ fällen aus der k. wss. Lsg. von Kaliumalaun natriumhaltige Doppelsalze, welche sich durch Auswaschen mit k. W. in Aluminiumborat verwandeln (vgl. Analyse a) und b)). H. ROSE (*Pogg.* **91**, 452; *J. B.* **1854**, 297). Wäscht man den durch $Na_2B_4O_7$ entstehenden Nd. nur bis zum Verschwinden der Rk. auf SO_3 im Waschwasser, so enthält er noch B_2O_3, setzt man das Auswaschen weiter fort, so verwandelt er sich in völlig borsäurefreies Aluminiumhydroxyd. JEHN u. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **5**, (1874) 125). Daß der Nd. bei völligem Auswaschen sämtliches B_2O_3 abgibt, wird bestätigt von DITTE und von MARTENSON (*Z. österr. Apoth.-Ver.* **34**, 80; *J. B.* **1896**, 553).

a) Getrocknet bei 100°.		ROSE.	b) Getrocknet bei 100°.		ROSE.
$2Al_2O_3$	56.24	56.36	$3Al_2O_3$	52.07	51.05
B_2O_3	19.11	18.79	$2B_2O_3$	23.59	22.90
$5H_2O$	24.65	24.85	$8H_2O$	24.34	25.07
$2Al_2O_3,B_2O_3,5H_2O$	100.00	100.00	$3Al_2O_3,2B_2O_3,8H_2O$	100.00	99.02

b) enthielt noch 0.98 % Na_2O. ROSE.

C. *Aluminiumborofluorid.* — Wird bei langsamem Verdunsten der sauren Lsg. in Form von Kristallen erhalten; ist nur bei Ggw. freier S. in W. löslich. BERZELIUS. — Beim Vermischen von Natriumfluoroborat mit wss. $AlCl_3$ fällt eine basische Verb. aus, während freie S. in Lsg. bleibt, die ihrerseits einen Teil der Verb. in Lsg. hält. Der Nd. schmilzt beim Glühen, entwickelt W. und $HBFl_4$ und hinterläßt geschmolzenes Aluminiumborat. BERZELIUS.

Aluminium und Kohlenstoff.

Uebersicht: A. Aluminiumcarbid, Al_4C_3, S. 647. — B. $Al_2(CO)_2$, S. 648. — C. Aluminiumkarbonat, S. 648. — D. Aluminiumacetat, S. 650. — E. Aluminiumacetylacetonat, S. 651. — F. Aluminiumoxalat, S. 651. — G. Aluminiumtartrat, S. 651. — H. Ammoniumaluminiumkarbonat, S. 652. — J. Ammoniumaluminiumoxalat, S. 652. — K. Ammoniumaluminiumtartrat, S. 653. — L. Aluminiumrhodanid, S. 653. — M. Aethylendiammoniumaluminiumsulfat, S. 653. — N. Guanidinaluminiumsulfat, S. 653. — O. Pyridinaluminiumsulfat, S. 654. — P. Aluminiumchlorid mit Acetylen, S. 654. — Q. Aluminiumchlorid mit Kohlenstoffoxychlorid, S. 654. — R. Aluminiumperbromid mit Schwefelkohlenstoff, S. 654. — S. $Al_3Cl_2J(CO)_2$, S. 655. — T. Aluminiumborocarbid, S. 656.

A. *Aluminiumcarbid.* Al_4C_3. — Die Vereinigung von Al mit C wurde zuerst von Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **43**, (1855) 15) beobachtet. Mallet (*Ann.* **186**, 155; *J. B.* **1876**, 238) versuchte nach verschiedenen Methoden vergeblich ein Aluminiumcarbid herzustellen. — 1. Erhitzt man im elektrischen Ofen in einem einseitig geschlossenen Kohlerohr Al_2O_3 mittels eines Stromes von 300 Amp. und 65 Volt, so findet man nach dem Erkalten an der am stärksten erhitzten Stelle des Rohres eine Mischung von Al und Al_4C_3. Moissan (*Compt. rend.* **119**, 935; *J. B.* **1894**, 592; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 803). Die B. im elektrischen Ofen erfolgt wahrscheinlich nach: $6Al + 3CO = Al_2O_3 + Al_4C_3$. Bei hohen Tempp. scheint diese Gleichung in umgekehrter Richtung zu verlaufen. Das hierzu notwendige CO stammt vielleicht aus dem CO_2, welches sich aus den Kalksteinblöcken des Ofens entwickelt und welches an den Elektroden reduziert wird. Zur Reinigung von metallischem Al behandelt man das Prod. unterhalb 13° mit wss. NaOH, welches das Al schnell auflöst. Pring (*J. Chem. Soc.* **87**, 1530; *C.-B.* **1905**, II, 1714). — 2. Man erhitzt in einem Kohlerohr unter Durchleiten von H 15 bis 20 g Al im elektrischen Ofen mittels 300 Amp. und 65 Volt während fünf bis sechs Minuten und läßt in H abkühlen. Auch durch Erhitzen einer Mischung von Kaolin und Kohle im elektrischen Ofen erhält man das gleiche Prod. Dieses ist von grauer oder gelber Farbe und besteht zum großen Teil aus blättrigen Kristallen, die viel metallisches Al enthalten. Um sie davon zu befreien zerschlägt man die Schmelze in Stücke von ein bis zwei g, digeriert sie schnell mit konz. HCl, die nur das Al angreift, wäscht, sobald die Einw. aufhört, mit Eiswasser, digeriert weiter mit konz. HCl, darauf wieder mit Eiswasser, usw., bis die Entwicklung von H aufgehört hat. Darauf wäscht man mit konz. A., schließlich mit Aether. Moissan (*Compt. rend.* **119**, (1894) 16; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 1010; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 302). — 3. Durch starkes Erhitzen von Al mit Lampenruß, so jedoch nicht rein erhältlich. Franck (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, 439; *J. B.* **1894**, 600). — 4. Man erhitzt ein mit Hilfe von Terpentinöl hergestelltes, inniges Gemisch von 24 T. trockenem Ruß und 70 bis 140 T. Al in Pulverform 20 Min. lang im Perrot'schen Ofen und entfernt den Ueberschuß des Al durch Waschen mit k. HCl, besser noch mit k. wss. KOH. Matignon (*Compt. rend.* **145**, 676; *C.-B.* **1907**, II, 2025; *Ann. Chim. Phys.* [8] **13**, 276; *C.-B.* **1908**, I, 796). — 5. Man bringt ein Gemisch von 24 Teilen C und 240 Teilen Al durch starke Erhitzung zunächst an einer Stelle zur Rk., oder erhitzt es mit einem O-C_2H_2-Gebläse. Matignon. — 6. Man läßt Kohlenstoffchloride auf Al einwirken. Matignon. — 7. Durch Erhitzen von Al in einem Strome von CO oder CO_2, am besten bei Ggw. von etwas $AlCl_3$ nach: $6Al + 3CO = Al_4C_3 + Al_2O_3$. Guntz u. Masson (*Compt. rend.* **124**, 187; *J. B.* **1897**, 805). — 8. Man läßt auf eine Schmelze von Natriumaluminiumchlorid CaC_2 einwirken. Bullier (*D. R.-P.* 118177 (1899); *C.-B.* **1901**, I, 604). Ebenso durch Erhitzen gleicher Teile Al und CaC_2 im elektrischen Lichtbogen. Moissan (*Compt. rend.* **125**, 839; *J. B.* **1897**, 653). — 9. Nach: $4AlPO_4 + 19C = Al_4C_3 + 4P + 16CO$, wobei der P abdestilliert. Hilbert u. Franck (*D. R.-P.* 92838 (1896); *J. B.* **1897**, 583). — Bildungswärme

$4Al + 3C = Al_4C_3 + 245$ Kal. BERTHELOT. — Die Rk. zwischen Al und C ist in hohem Grade abhängig von der Ggw. von Luft; es ist zu bemerken, daß bei Anwendung von Holzkohle stets auch Luft zugegen ist, welche von der Kohle okkludiert ist. Diese wirkt auf die Rk. befördernd. WESTON u. ELLIS (*Chem. N.* 97, 219; *C.-B.* 1907, II, 1012).

Schöne, große, gelbe, durchsichtige Kristalle von fünf bis sechs mm Länge; zuweilen ziemlich dicke, regelmäßige Sechsecke. D. 2.36. — Zersetzt sich bei den höchsten Temperaturen des elektrischen Bogens. — Cl greift bei dunkler Rotglut an unter B. von $AlCl_3$; hierbei hinterbleibt amorpher C, welcher die ursprüngliche Form der Kristalle beibehält. Br reagiert in gleicher Weise, jedoch erst bei 700° unter Feuererscheinung. J ist bei heller Rotglut wirkungslos. — O greift bei Rotglut nur oberflächlich an, da sich eine schützende Schicht von Al_2O_3 bildet. S dagegen reagiert bei dieser Temp. lebhaft unter B. von Al_2S_3, C und wenig CS_2. — N und P sind bei dunkler Rotglut wirkungslos. — Eine Mischung mit $KMnO_4$ erglüht bei gelindem Erhitzen lebhaft, desgl. eine Mischung mit PbO_2, während CrO_3 und $K_2Cr_2O_7$ erst bei dunkler Rotglut langsam oxydieren. $KClO_3$ und KNO_3 sind wirkungslos. — Alkalibichromatlösung greift auch beim Kochen nur langsam an. Rauchende HNO_3 ist auch in der Hitze ohne Einw., beim Verdünnen tritt jedoch lebhafte Rk. ein. — Geschmolzenes KOH reagiert bei 100° lebhaft, dagegen zersetzen Alkalikarbonate bei Rotglut nur unvollkommen. H_2O zersetzt langsam unter Entwicklung von CH_4; die Zers. ist erst nach zehn bis zwölf Tagen beendet; sie kann durch Erwärmen beschleunigt werden; Lichtwirkung ist ohne Einfluß. — Konz. HCl greift sehr langsam an, verd. HCl etwas schneller; auch verd. H_2SO_4 zersetzt, besonders bei 100°; mit konz. H_2SO_4 entwickelt sich SO_2 bei hoher Temp. MOISSAN (*Compt. rend.* **119**, (1894) 16; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 1010; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 302). — Reagiert mit CuO und PbO bei Rotglut langsam, bei höherer Temp. plötzlich sehr lebhaft, nach $Al_4C_3 + 12MO = 2Al_2O_3 + 3CO_2 + 12M$. Bei Zusatz von Kryolith als Flußmittel können Pb, Cu und Bi regulinisch erhalten werden. Auch Fe_2O_3 wird reduziert. Meist entstehen hierbei Legierungen. PRING.

			MOISSAN.	
Al	75.4	74.7	74.9	75.7
C	24.6	24.2	24.7	24.8
Al_4C_3	100.0	98.9	99.6	100.5

B. $Al_2(CO)_2$. — Vgl. S. 655 unter S).

C. *Aluminiumkarbonat.* — Es ist fraglich, ob die beschriebenen Aluminiumkarbonate chemischen Individuen entsprechen.

a) $10Al(OH)_3,Al_2(CO_3)_3$. α) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. Nach SCHLUMBERGER $(OH)_5.Al_2.CO_3.Al_2.(OH)_5$. — Man gießt in der Kälte eine Lsg. von 54 g Na_2CO_3 in 1 Liter W. in eine Lsg. von 80 g Kaliumalaun in 2 Litern W., läßt 24 Stunden stehen und wäscht dann an der Pumpe aus, bis zum Verschwinden der Reaktion auf H_2SO_4. Der Ueberschuß an Na_2CO_3 ist notwendig, damit die Verb. frei von SO_3 wird. Wendet man $AlCl_3$ an, so ist ein solcher Ueberschuß nicht nötig, doch hat dann das entstehende Prod. keine konstante Zusammensetzung. Hält während des Auswaschens hartnäckig Na_2CO_3 zurück. — An der Luft, dann im Vakuum getrocknet, bildet es einen pulverigen, weißen, wenig durchscheinenden Körper. Zersetzt sich unterhalb 100° unter Entw. von W. und CO_2; löst sich in der Kälte leicht in verd. Säuren. SCHLUMBERGER (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 46).

		SCHLUMBERGER.
Al_2O_3	57.30	57.52
CO_2	12.40	10.12
H_2O	30.30	32.36
$10Al(OH)_3,Al_2(CO_3)_3,3H_2O$	100.00	100.00

β) *Mit* 9 *Mol.* H_2O. — Man verfährt wie zur Darst. von b), benutzt aber $^1/_{10}$n.-Lsgg. SEUBERT u. ELTEN (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 67).

			SEUBERT u. ELTEN.	
12Al	324.48	27.62	27.32	26.89
$3CO_3$	179.55	15.29	15.52	
30(OH)	508.80	43.33		
$9H_2O$	161.64	13.76		
$10Al(OH)_3,Al_2(CO_3)_3,9H_2O$	1174.47	100.00		

b) $3Al(OH)_3,Al_2(CO_3)_3,14H_2O$. — Man mischt in der Kälte $^1/_2$n.-Lsgg. von $AlCl_3$ und Na_2CO_3. Unter Aufbrausen entsteht ein gallertartiger Nd., der bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und im Vakuum getrocknet wird. SEUBERT u. ELTEN.

			SEUBERT u. ELTEN.	
5Al	135.2	18.81	18.44	18.18
$3CO_3$	179.55	24.98	24.99	
9(OH)	152.64	21.23		
$14H_2O$	251.44	34.98		
$3Al(OH)_3,Al_2(CO_3)_3,14H_2O$	718.83	100.00		

c) *Verschiedene Angaben.* — Aus frisch dargestelltem und an der Luft getrocknetem Aluminiumhydroxyd werden durch Erhitzen auf 140° 946 bis 1480 Vol. CO_2 ausgetrieben. SCHEERMESSER (*Ann. d. Landwirtsch.* 10, 50; *C.-B.* **1870**, 165). — Frisch gefälltes, in W. suspendiertes Aluminiumhydroxyd löst sich beim Einleiten von CO_2 nicht auf und absorbiert kein CO_2. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **48**, 505; *J. B.* **1856**, 551). Nach SAUSSURE löst sich gefälltes Aluminiumhydroxyd etwas in wss. CO_2 und fällt beim Erwärmen oder beim Stehen an der Luft frei von CO_2 wieder aus. Bei einem Ueberdruck von acht Atmosphären CO_2 entsteht ein Polykarbonat, welches sich in W. klar löst, aber nach dem Aufheben des Druckes unter Entwicklung von CO_2 zersetzt wird, es scheidet sich das unten beschriebene Karbonat aus, in dessen Filtrat sich noch ein wasserlösliches Aluminiumkarbonat befindet; dasselbe fällt nach dem Erwärmen auf 25 bis 30° oder nach längerem Stehen als erdiger Körper aus, welcher 2 bis 3% CO_2 und 50% Al_2O_3 enthält. — Sämtliche Karbonate des Al lösen sich in Mineralsäuren, nicht in k., wohl aber in w. Essigsäure. GAWALOWSKI (*Pharm. Post.* **38**, 756; *C.-B.* **1906**, I, 640). Derselbe beschreibt ein Karbonat ohne Angabe der Darst. als kreidigweiß, leicht pulverisierbar, geschmacklos, innerlich und äußerlich leicht resorbierbar. GAWALOWSKI (*Z. Oesterr. Apoth.-Ver.* **43**, 449; *C.-B.* **1905**, I, 1584). Das Präparat enthält 40 bis 45% Al_3O_3, 8 bis 9% CO_2 und außerdem Wasser. Seine Zus. entspricht nicht der Formel $Al_2(CO_3)_3$. GAWALOWSKI (*Pharm. Post.* **38**, 405; *C.-B.* **1905**, II, 744). — Tropft man eine abgekühlte Alaunlösung in eine gleichfalls abgekühlte Lsg. von Na_2CO_3 unter stetigem Umrühren, bis die Rk. nur noch schwach alkal. ist, und wäscht den Nd. mit k., CO_2 enthaltendem W. aus, so enthält er in lufttrockenem Zustande, abgesehen von einem Wassergehalt, gleiche Mol. CO_2 und Al_2O_3; gef. 70.44% Al_2O_3, 29.56% CO_2 nach Abzug des Wassers; ber. für Al_2O_3,CO_2 70.07% Al_2O_3, 29.93% CO_2. Tropft man zu schnell ein, so daß ein lokaler Ueberschuß von Alaun entsteht, oder fällt man umgekehrt Alaunlösung mit Na_2CO_3, so ist der Nd. ärmer an CO_2 (gef. bis zu 81.91 T. Al_2O_3 auf 18.09 T. CO_2) und enthält beigemengtes Aluminiumhydroxyd. PARKMAN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **34**, 324; *J. B.* **1862**, 50). — Der durch Fällen von Aluminiumsalzen mit Alkalikarbonaten entstehende Nd. enthält nach dem Waschen und Trocknen 48.80% Al_2O_3, 7.72% CO_2 und 43.48% H_2O; die Formel $8Al_2O_3,3CO_2,40H_2O$ verlangt 49.13% Al_2O_3, 7.87% CO_2, 43.00% H_2O; vgl. das oben beschriebene Prod. von GAWALOWSKI. Wird bei 100° bereits unter Freiwerden von CO_2 zersetzt. LANGLOIS. — Die aus k. Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ oder k. Alaunlösung durch überschüssiges Ammoniumkarbonat oder K_2CO_3 gefällten Ndd. sind nach dem Auswaschen frei von Alkali und NH_3, und, falls sie einige Stunden nach der Fällung abfiltriert werden, auch frei von SO_3. Filtriert man $^1/_4$ Stunde nach der Fällung, so hinterbleibt beim Lösen des lufttrockenen Nd. in Säuren basisches Aluminiumsulfat. Der Gehalt der gewaschenen und lufttrockenen Ndd. entspricht im Maximum der Formel $5Al_2O_3,3CO_2,18H_2O$; gef. 53.25% Al_2O_3, 13.57% CO_2, 33.18% H_2O; ber. 53.04% Al_2O_3, 13.59% CO_2, 33.37% H_2O; meistens ist der Gehalt an CO_2 geringer und sinkt bis zu dem Verhältnis $CO_2 : 3.71\ Al_2O_3$. BLEY (*J. prakt. Chem.* **39**, (1846) 11). Der Nd. entspricht keiner bestimmten Zus., BARTH (*Ann.* **202**, 372; *J. B.* **1880**, 287); er entspricht der Zus. $2Al_2O_3,CO_2,8H_2O$. URBAIN u. RENAULT (*J. Pharm. Chim.* [4] **30**, 340; *J. B.* **1880**, 287). MUSPRATT u. DANSON (*Ann.* **72**, 120; *J. B.* **1849**, 265) erhielten durch Fällung von Alaunlösung mit Ammoniumkarbonat, Waschen und Trocknen im Vakuum ein leichtes Pulver, welches 44.82% Al_2O_3, 12.19% CO_2 und 42.99% H_2O enthielt, also der Zus. $3Al_2O_3,2CO_2,16H_2O$ entsprach; ber. 45.06% Al_2O_3, 12.86% CO_2, 42.08% H_2O. WALLACE (*Chem. Gaz.* **1858**, 410; *J. B.* **1858**, 70) fällte $AlCl_3$ in k., sehr

verd. Lsg. mit Na_2CO_3. Nach dem Waschen und Trocknen über konz. H_2SO_4 verlor der Nd. bei 100° nur wenig an Gewicht und entsprach der Formel $3Al_2O_3,2CO_2,9H_2O$; nach BARRAT (*Chem. Soc. Quart. J.* **13**, 90; *J. B.* **1860**, 69) ist der getrocknete Nd. nach mehrfachem Auswaschen frei von CO_2. Nach BERZELIUS ist der durch überschüssiges Alkalikarbonat gefällte Nd. ein unl. Doppelkarbonat, nach H. ROSE fällt überschüssiges Ammoniumkarbonat aus einer Lsg. von $AlCl_3$ Ammoniumaluminiumkarbonat; vgl. dieses.

D. *Aluminiumacetat.* a) *Basisches.* α) *Acetat des sog. Trialuminiumhydroxyds* (vgl. S. 597). — Man durchfeuchtet 1 T. $Al_6O_{14}H_{10}$ mit 2 T. Essigsäure von 10 %, läßt stehen, bis die M. homogen geworden ist und vertreibt die überschüssige Essigsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Der Rückstand löst sich in h. W. zu einer opalisierenden Fl. von viel stärker kolloidalem Charakter als die Lsg. des Chlorides (S. 622) oder Nitrates (S. 604). Nicht filtrierbar; gibt beim Schütteln einen bleibenden Schaum. Beim Verdampfen hinterbleibt eine weiße, durchsichtige M., die sich in W. löst, jedoch schwieriger als das Chlorid oder Nitrat. Entspricht diesen Verbb. auch in der Zus. nicht, da es, bei 100° getrocknet, 74.93 % Al_2O_3 enthält. SCHLUMBERGER (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 60).

β) $Al(OH)(CH_3CO_2)_2$. 1. *Mit* ½ *Mol.* H_2O. — Eine Lsg. von b) scheidet, wenn sie Fremdsalze enthält, beim Erwärmen über 70° innerhalb zwei bis drei Stunden, beim Kochen aber sofort, die Gesamtmenge der Aluminiumverbindung als weißes, kristallinisches, in k. und h. W. völlig unl. Pulver aus. Bereits bei 38° bildet sich bei mehrtägigem Stehen eine beträchtliche Menge desselben; bei verdünnteren Lsgg. wird die Fällung beim Kochen auch durch Ggw. von freier Essigsäure befördert. — Löst sich in Mineralsäuren sowie in konz. Lsgg. von $Al_2(SO_4)_3$ oder von Kaliumalaun unter Freiwerden von Essigsäure. CRUM (*Ann.* **89**, (1854) 156). — Enthielt im Mittel 30.18 % Al_2O_3, 59.37 % $C_4H_6O_3$; ber. 29.99 % Al_2O_3, 59.51 % $C_4H_6O_3$. CRUM.

2. *Mit* ¾ *Mol.* H_2O. — Man versetzt eine 50 %ige Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ mit der ber. Menge festem $CH_3.COONa$ und läßt die erhaltene Fl. stehen, wobei allmählich die Verb. in unl., kristallinischer Form ausfällt. ATHENSTÄDT (*D. R.-P.* 23444 (1883); *J. B.* **1884**, 1737).

3. *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Vermischt man konz. Lsgg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $Al_2(SO_4)_3$ langsam in einem mit k. W. umgebenen Gefäße, behandelt darauf das Filtrat zuerst mit H_2S, darauf mit $Ba(C_2H_3O_2)_2$ zwecks Entfernung von Pb und SO_3 und verdunstet die Fl. in dünnen Schichten unter Bewegen bei nicht über 38°, so trocknet sie zu gummiartigen Blättchen ein, die sich leicht und vollständig wieder in W. lösen. Enthalten 26.40 % Al_2O_3, 55.82 % $C_4H_6O_3$; ber. 26.40 % Al_2O_3, 52.38 % $C_4H_6O_3$. CRUM.

4. *Mit* 1¼ *Mol.* H_2O. — Die 4 bis 5 % Al_2O_3 enthaltende, wie bei 3) beschrieben bereitete Lsg. setzt bei ruhigem Stehen bei einer Temp. von 15 bis 21°, im Laufe von vier bis fünf Tagen weiße, in W. unl. Krusten ab. Enthält im Mittel 25.86 % Al_2O_3, 50.63 % $C_4H_6O_3$; ber. 25.91 % Al_2O_3; 51.41 % $C_4H_6O_3$. CRUM.

5. *Mit* 1½ *Mol.* H_2O. — Scheidet sich bei mehrwöchentlichem Stehen einer Lsg. von gallertartigem Aluminiumhydroxyd in soviel Essigsäure aus, daß die Lsg. D. 1.06 bis 1.07 besitzt. Mehr oder weniger kristallinischer Nd., unl. in W., wl. in verd. Säuren, ll. in Alkalihydroxyden. TISSIER (*Compt. rend.* **47**, (1858) 931).

γ) *Verschiedenes.* — Wasserlösliches, basisches Acetat erhält man in festem Zustande, wenn man als Ausgangsmaterial basisches Sulfat verwendet und die Umsetzung mit Natriumacetat in solcher Konzentration vornimmt, daß das entstehende Na_2SO_4 bei etwa 34° noch gerade in Lsg. bleiben kann. Das basische Acetat scheidet sich hierbei in fester Form ab und kann je nach dem Verfahren in verschiedenen Basizitätsstufen erhalten werden. DE HAËN (*D. R.-P.* 190451 (1606); *C.-B.* **1908**, I, 498). — Ein fast ganz unl. basisches essigsäurereiches Aluminiumacetat erhält man durch Erhitzen der wss. Lsg. des normalen

Acetats unter Druck oder durch Versetzen der Lsg. desselben mit viel Essigsäure und Kochen unter Umrühren. Die Fällung vollzieht sich schnell und in guter Ausbeute. Der erhaltene Nd. ist dicht. REISS (*D. R.-P.* 160348; *C.-B.* **1905**, I, 1575). Den gleichen Körper erhält man in derselben Form und Ausbeute, wenn man, anstatt zu kochen, mit der Essigsäure bei gewöhnlicher Temp. oder geringer Wärme stehen läßt. REISS (*D. R.-P.* 168452 (1905); *C.-B.* **1906**, I, 1383).

b) *Normales.* $Al(CH_3CO_2)_3$. — Durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in CH_3CO_2H; durch Zers. von $Al_2(SO_4)_3$ mit $Pb(CH_3CO_2)_2$, WENZEL; überschüssiges Pb ist mit H_2S auszufällen. BÜCHNER (*Ann.* **53**, (1845) 354); REINITZER (*Ber. Wien. Akad.* (2. Abt.) **85**, 808; *J. B.* **1882**, 1290). — Bildet nach dem Verdunsten eine gummiartige M., die gegen Lackmus sauer reagiert und an der Luft zerfließt. Geschmack schrumpfend. Die Essigsäure entweicht beim Glühen unzersetzt. WENZEL. — Die von anderen Salzen völlig freie Lsg. kann, wenn für Ersatz des verdampfenden W. gesorgt wird, bei gewisser Verdünnung stundenlang ohne B. eines Nd. gekocht werden; bei stärkerer Konzentration scheidet jedoch auch eine solche Lsg. basisches Acetat ab. REINITZER; auch BÜCHNER. Bei Ggw. von Fremdsalzen, z. B. von den Sulfaten des NH_4, K, Na, Mg oder von Alaun trübt sie sich beim Erwärmen; der entstehende Nd. kann sich unter Umständen beim Erkalten wieder lösen. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* **74**, (1810) 193; *Ann. Chim. Phys.* **6**, (1817) 201). Ueber die Ausscheidung basischer Verbb. beim Erhitzen vgl. auch a). — Dissoziiert in verd. Lsg. erst bei höherer Temp. als in konz. Lsg. LIECHTI u. SUIDA (*Mitt. techn. Gew.-Museum, Wien* **1**, 3; *J. B.* **1883**, 1785).

Molekulare Leitfähigkeit bei 25° nach LEY (*Z. physik. Chem.* **30**, (1901) 245):

v:	32	64	128	256
μ:	21.3	25.6	30.3	41.6

E. *Aluminiumacetylacetonat.* $Al(C_5H_7O_2)_3$. — Darst. analog der entsprechenden Berylliumverbindung (vgl. S. 544). Völlig unl. in W. Kristallisiert aus A. in schönen, sechseckigen, monoklinen Tafeln. Schmp. 193 bis 194°; Sdp. 314°. COMBES (*Compt. rend.* **119**, (1894) 1223). Das Mol.-Gew. in Benzollösung ist das einfache. URBAIN u. DEBIERNE (*Compt. rend.* **129**, (1899) 302); desgl. die Dampfdichte bei 360°. COMBES.

F. *Aluminiumoxalat.* a) $Al_2O_3,C_2O_3,2H_2O$. — Durch Einw. von wss. $H_2C_2O_4$ auf $Al_2(SO_4)_3$. MATHIEU-PLESSY (*Compt. rend.* **97**, (1883) 1033).

b) *Aluminiumoxalsäure.* $Al\vdots(CO_2.CO_2)_3\vdots Al$. — Man sättigt eine Lsg. von $H_2C_2O_4$ mit in W. aufgeschlämmten $Al(OH)_3$. Die Lsg. kristallisiert bei gewöhnlicher Temp. auch nach dem Eindampfen oder nach Zusatz von A. und Ae. nicht. Zur Sirupsdicke eingedampft, erstarrt sie bei —15° zu einer homogenen, weißen, blättrigen M., die aber bei —5° wieder schmilzt. Das gefundene Mol.-Verhältnis von $Al_2O_3 : C_2O_3$ ist wie 1 : 3. — Die Verb. ist komplex, da die Reaktionen der Komponenten teilweise verdeckt sind. Die Rk. ist sauer. NH_3 fällt zwar $Al(OH)_3$, jedoch selbst beim Kochen nicht quantitativ. Man kennt von dieser S. ein NH_4-, K-, Na- und Ba-Salz, sowie gemischte Ammoniumerdalkalisalze. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 178). — Die Verb. wurde bereits von BERGMAN (*Opusc.* **1**, 251; **3**, 364, 370) beschrieben, jedoch für ein saures Salz gehalten. — BERZELIUS beschreibt die Verb. $Al_2O_3,3C_2O_3$ als unl. in Wasser.

G. *Aluminiumtartrat.* $Al(H_5C_4O_6)_3,3H_2O$. — Aus der Lsg. von 1 Mol. $Al(OH)_3$ in 3 Mol. $H_6C_4O_6$. — Prismen; löslich im gleichen Gewicht Wasser. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +20°$. BAUDRAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 567). — VON PAECKEN (*Dissert.* **1779**) beschrieb die Verb. als gummiartige, süßlich herbe, an der Luft nicht zerfließende, in W. ll. Masse.

		Baudran.	
Al_2O_3	10.260	10.860	11.400
Weinsäurerest	80.740	80.183	79.000
H_2O	9.000	8.896	9.550
$Al(H_3C_4O_6)_3,3H_2O$	100.00	93.939	99.950

H. *Ammoniumaluminiumkarbonat.* $(NH_4)_2CO_3,Al_2O_3,CO_2,4H_2O$. — Fällt man eine Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ mit überschüssigem Ammoniumkarbonat und digeriert den Nd. einige Zeit in der Fällungsflüssigkeit, so ist er frei von SO_3, enthält aber etwas Ammoniumkarbonat, das selbst bei 100° nicht völlig entweicht. Forchhammer (*Pogg.* **35**, (1835) 336); auch Bley (*J. prakt. Chem.* **39**, (1846) 16) erwähnt eine derartige Doppelverbindung, welche er durch Digestion von basischem Ammoniumsulfat mit Ammoniumkarbonat erhielt. — Man fällt wss. $AlCl_3$ mit überschüssigem Ammoniumkarbonat, läßt absitzen, gießt ab, übergießt den Nd. mit W., erhitzt zum Sd. und wäscht weiter durch Dekantieren, bis das Waschwasser nur noch Spuren von SO_3 aufnimmt. Hierbei wird der anfangs voluminöse Nd. dicht. H. Rose (*Pogg.* **91**, 460; *J. B.* **1854**, 297).

		Rose.
$(NH_4)_2O$	16.53	15.33
Al_2O_3	32.63	34.48
CO_2	27.96	26.77
H_2O	22.88	23.42
$(NH_4)_2CO_3,Al_2O_3,CO_2,4H_2O$	100.00	100.00

J. *Ammoniumaluminiumoxalat.* a) $3(NH_4)_2O,Al_2O_3,6C_2O_3,5.5H_2O$. (Nach Rosenheim wahrscheinlich $Al\equiv(CO_2.CO_2NH_4)_3,2.25H_2O$). — Eine Lsg. von $(NH_4)HC_2O_4$ wird in der Siedehitze mit $Al(OH)_3$ gesättigt. Das klare Filtrat scheidet beim Einengen auf dem Wasserbade oder über H_2SO_4 zuerst Flocken von $Al(OH)_3$ ab, dann aber kristallisieren wasserklare, oft zentimeterlange, prismatische Kristalle, die meist etwas $Al(OH)_3$ einschließen. Dies läßt sich durch Zusatz von etwas überschüssigem $(NH_4)HC_2O_4$ vermeiden, doch bildet dieser Ueberschuß dann einen ersten Anschuß. Aus sd. W. umkristallisierbar. Gibt die meisten Reaktionen des Al, wird jedoch durch NH_3 nicht völlig gefällt, auch beim Kochen nicht. Erdalkalien fällen Ammoniumerdalkalialuminiumoxalate. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 181).

			Rosenheim.
$3(NH_4)_2O$	156	19.77	19.66
Al_2O_3	102	12.93	13.17
$6C_2O_3$	432	54.78	54.51
$5.5H_2O$	99	12.55	12.65
$3(NH_4)_2O,Al_2O_3,6C_2O_3,5.5H_2O$	789	100.03	99.99

b) $2.5(NH_4)_2O,Al_2O_3,5C_2O_3$. — Vgl. die Kalium- und die Natriumverbindung. Die Ammoniumverbindung konnte in Lsg. nachgewiesen, in festem Zustande jedoch nicht isoliert werden. Rosenheim.

c) $2(NH_4)_2O,Al_2O_3,4C_2O_3,2H_2O$. — (Wahrscheinlich $(OH)Al:(CO_2.CO_2NH_4)_2,0.5H_2O$). — Eine sd. Lsg. von $(NH_4)HC_2O_4$ wird mit $^1/_5$ Mol. Al_2O_3 gesättigt und dann in kleinen Anteilen unter starkem Umrühren $^1/_5$ Mol. $(NH_4)_2O$ zugesetzt. Bei vorsichtiger und langsamer Beigabe bleibt die Lsg. klar. Schon beim Sieden scheidet sie einen weißen Nd. ab, der sich beim Abkühlen wesentlich vermehrt. Aus der schnell abgesaugten Mutterlauge kristallisiert später die Verb. a), schließlich $(NH_4)_2C_2O_4$. — Häufig mit etwas $Al(OH)_3$ verunreinigt; Ausbeute beim Ammoniumsalz wesentlich geringer als bei den Verbb. des Na oder K. — Gibt mit Erdalkalisalzen komplexe Fällungen. Ll. in k. und w. W., jedoch sofort unter Ausscheidung von $Al(OH)_3$ zersetzlich. Die Konstitution wird durch die Art des Wasserverlustes beim Erhitzen bestätigt; vgl. die Kaliumverbindung. Rosenheim.

			ROSENHEIM.
$2(NH_4)_2O$	104	19.62	19.45
Al_2O_3	102	19.24	19.36
$4C_2O_3$	288	54.34	53.99
$2H_2O$	36	6.80	7.20
$2(NH_4)_2O,Al_2O_3,4C_2O_3,2H_2O$	530	100.00	100.00

d) $(NH_4)_2O,Al_2O_3,4C_2O_3,5H_2O$. (Nach ROSENHEIM wahrscheinlich $\begin{matrix}COO\\|\\COO\end{matrix}\!\!>\!Al-OOC-CO_2NH_4$). — Eine gewogene Menge $H_2C_2O_4$ wird in der Siedehitze mit $Al(OH)_3$ abgesättigt, wobei $Al_2O_3,3C_2O_3$ entsteht, und darauf mit soviel $(NH_4)_2C_2O_4$ versetzt, daß auf 3 Mol. $H_2C_2O_4$ 1 Mol. $(NH_4)_2C_2O_4$ vorhanden sind. Darauf engt man zur Sirupsdicke ein und rührt bisweilen mit einem Glasstabe. Nach längerer Zeit erfolgt plötzlich Abscheidung mikrokristallinischer Täfelchen, die abgesaugt, auf Thon gepreßt und aus W. umkristallisiert werden. — Auf die Konstitution wird durch die Art des Wasserverlustes der Kaliumverbindung beim Erhitzen geschlossen. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 192).

			ROSENHEIM.
$(NH_4)_2O$	52	9.77	9.72
Al_2O_3	102	19.17	19.41
$4C_2O_3$	288	54.13	53.70
$5H_2O$	90	16.93	17.15
$(NH_4)_2O,Al_2O_3,4C_2O_3,5H_2O$	542	100.00	99.98

K. *Ammoniumaluminiumtartrat.* — Amorph. BUCHNER (*Repert.* 78, (1842) 320).

L. *Aluminiumrhodanid.* — $Al(OH)_3$ löst sich sehr langsam in wss. HSCN. Verdunstet man das Filtrat über konz. H_2SO_4, so hinterbleibt die Verb. als gummiartige Masse; verdampft man aber die Lsg. auf dem Wasserbade, so verflüchtigt sich HSCN und es scheiden sich gelbe Flocken ab, welche wohl aus einer basischen Verb. bestehen; diese trocknen über konz. H_2SO_4 zu einer harten, in Säuren wl., in sd. wss. KOH l. M. ein. MEITZENDORFF (*Pogg.* 56, (1842) 63). — Die wss. Lsg. dissoziiert beim Kochen nicht. LIECHTI u. SUIDA (*Mitt. techn. Gew.-Museum Wien* **1**, 3; *J. B.* **1883**, 1785). Die konz. Lsg. färbt sich am Lichte intensiv rot; beim Verweilen im Dunklen geht diese Färbung wieder zurück. LIESEGANG (*Phot. Arch.* **34**, 145; *J. B.* **1893**, 133). — Sämtliche technische Sorten von $Al(SCN)_3$ sind mit Eisenrhodanid verunreinigt, welches durch Ausschütteln mit Ae. entfernt werden kann; jedoch ist auch $Al(SCN)_3$ etwas in Ae. löslich. G. STEIN (*Dingl.* **250**, 36; *J. B.* **1883**, 1700).

„Dreifach bis achtfach basisches" Aluminiumrhodanid erhält man durch Lösen der ber. Menge $Al(OH)_3$ in $Al(SCN)_3$ bei steigender Temp. Die Lsg. der „vierfach basischen" Verb. $Al_5(SCN)_3(OH)_{12}$ läßt sich ohne Zers. zur Trockne eindampfen und der Rückstand wieder in W. lösen. HAUFF (*D. R.-P.* 42682, (1887); *Ber.* **21**, (1888) 327 (Ref.).

M. *Aethylendiammoniumaluminiumsulfat.* $(CH_2.NH_2)_2,H_2SO_4,Al_2(SO_4)_3$ $4H_2O$. — Aus der stark konz. Lsg. ber. Mengen der Komponenten. — Weiße Blätter. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 30).

		GROSSMANN u. SCHÜCK.
	Berechnet.	Gefunden.
Al	9.47	9.21
SO_4	67.13	67.51
H_2O	12.50	12.15

N. *Guanidiniumaluminiumsulfat.* $\left(C\begin{matrix}NH_2\\NH\\NH_2\end{matrix}\right)Al(SO_4)_2,6H_2O$. — 1. Kristallisiert aus W. in schön ausgebildeten, sechsseitigen, farblosen Platten, die durchaus luftbeständig sind. Eine Doppelverbindung vom Alauntypus war nicht erhältlich. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1206). —

2. Man setzt zu einer Lsg. von Guanidinkarbonat H_2SO_4 bis zum Aufhören des Schäumens, fügt dann eine etwa äquivalente wss. Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ hinzu, filtriert, konzentriert und verdunstet im Vakuum. — Kurze, hexagonale Prismen mit basischen Endflächen. FERRABOSCHI (*Proc. Cambr. Philos. Soc.* **14**, 471; *C.-B.* **1908**, II, 1165).

	Berechnet.	GROSSMANN u. SCHÜCK. Gefunden.
Al	7.12	7.57
SO_4	49.71	50.13
H_2O	27.91	28.01

O. *Pyridinaluminiumsulfat.* $4C_5H_5N,H_2SO_4,Al_2(SO_4)_3,6H_2O$. — Aus der eingeengten wss. Lsg. der Komponenten. — Weiße, glanzlose, mikrokristallinische M., die schon bei längerem Liegen an der Luft zerfließt und sich, besonders bei erhöhter Temp., in eine klebrige M. verwandelt, die stark nach Pyridin riecht. Ll. in W. und A., aus letzterem unverändert umkristallisierbar. PINCUSSOHN (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 392).

	Berechnet.	PINCUSSOHN. Gefunden.
C_5H_5N	27.29	27.20
Al	4.85	4.73

P. *Aluminiumchlorid mit Acetylen.* $AlCl_3,6C_2H_2$. — Kondensiert man fl. C_2H_2 auf $AlCl_3$ bei -90^0 und läßt dann den Ueberschuß verdunsten, so besitzt der Rückstand bei -70^0 die Zus. $AlCl_3,6C_2H_2$. Derselbe verliert von -60^0 ab C_2H_2, bis die Temp. von 40^0 erreicht ist; alsdann bräunt er sich und enthält bei 0^0 nur noch sehr wenig C_2H_2, während er fast völlig schwarz geworden ist. — Leitet man bei gewöhnlicher Temp. C_2H_2 über $AlCl_3$, so wird dasselbe sehr langsam absorbiert; bei 60 bis 70^0 vollzieht sich die Absorption jedoch viel schneller, wobei gleichfalls, teils unter beträchtlicher Erwärmung, schwarze Körper entstehen. Diese besaßen z. B. die Zus. $2AlCl_3,7C_{20}H_{15}$ oder $4AlCl_3,7C_{10}H_{16}$. BAUD (*Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 36).

Q. *Aluminiumchlorid-Kohlenstoffoxychlorid.* Drei Verbindungen: $2AlCl_3,5COCl_2$—$2AlCl_3,3COCl_2$—$4AlCl_3,COCl_2$. — Verflüssigt man bei gewöhnlicher Temp. über wasserfreiem $AlCl_3$ Phosgen, so geht sämtliches $AlCl_3$ in Lsg.; beim Verdunstenlassen des überschüssigen $COCl_2$ hinterbleibt $2AlCl_3,5COCl_2$ als farblose Fl., die bei -2^0 erstarrt und bei $+30^0$ eine Tension von 760 mm besitzt. Bei dieser Temp. entweichen zwei Mol. $COCl_2$ und es hinterbleibt $2AlCl_3,3COCl_2$ als bei $+9^0$ erstarrende Fl., die bei 55^0 in die Verb. $4AlCl_3,COCl_2$ übergeht. Diese bildet seidenglänzende Nadeln und dissoziiert erst bei $+150^0$. Die beiden letzten Verbb. entstehen auch durch Destillation von $AlCl_3$ im trockenen Strome von $COCl_2$ und kommen daher im käuflichen $AlCl_3$ vor, da bei dessen Bereitung etwas $COCl_2$ entstehen kann. Die drei Verbb. lösen sich in W., wobei das $COCl_2$ teilweise entweicht. BAUD (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1688).

R. *Aluminiumperbromid mit Schwefelkohlenstoff.* a) $AlBr_3,CS_2,2Br_2$. — Man gibt tropfenweise zu einer ziemlich konz. Lsg. von $AlBr_3$ in trockenem CS_2 einen Ueberschuß von Br. Das anfänglich ausfallende Oel verwandelt sich bei weiterer Zugabe von Br in ein Pulver, das mehrfach mit CS_2 dekantiert und schließlich im Vakuum getrocknet wird. Bei der Darst. ist Feuchtigkeit möglichst auszuschließen. — Trockenes, amorphes, grünlichgelbes Pulver, das sich im Sonnenlicht, ebenso bei Ggw. von etwas Feuchtigkeit rötet, im geschlossenen Gefäß im Dunkeln aber gut haltbar ist. Schmilzt bei 80 bis 90^0 unter Zers., wobei Br und CS_2 abdestilliert

und etwa bei 150° reines $AlBr_3$ zurückbleibt. — Löst sich in Ae. und CS_2, nicht in Ligroin; wird durch C_6H_6 zu einem Oel zersetzt; vielleicht findet auch in Ae. nicht ohne Zers. Lsg. statt, da beim Verdunsten ein braunes Oel zurückbleibt. — Sehr hygroskopisch; zersetzt sich mit W. unter B. von Carbotrithiohexabromid, $C_2S_3Br_6$ (vgl. Handbücher der org. Chem.). PLOTNIKOW (*J. russ. phys. Ges.* **33**, (1901) 91, 429; *Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 127). Die Lsg. in Br zeigt bei gewissen mittleren Konzentrationen ein mit der Zeit und durch Schütteln veränderliches Leitvermögen; wahrscheinlich sind diese Lsgg. nicht homogen. PLOTNIKOW (*Z. physik. Chem.* **48**, 220; *C.-B.* **1904**, II, 11).

			PLOTNIKOW.	
Al	4.09	4.66	4.85	4.84
S	9.67		9.23	
Br	84.43	84.26	84.92	83.22
C	1.81		1.71	
$AlBr_3,CS_2,2Br_2$	100.00			

b) $2AlBr_3,CS_2,2Br_2$. — Man gibt zu einer ziemlich konz. Lsg. von $AlBr_3$ in trockenem CS_2 tropfenweise Br, welches nicht im Ueberschuß sein darf. Das ausfallende, schwere Oel wird mehrfach mit CS_2 dekantiert, wobei es manchmal von selbst, manchmal nach langem Stehen, manchmal erst nach völliger Verdunstung des CS_2 ganz oder zum Teil in ein braunes, kristallinisches Pulver übergeht; auch falls dasselbe noch fl. Partikeln enthält, ist seine Zus. doch die gleiche. — Schmilzt im zugeschmolzenen Rohr bei etwa. 80°; zersetzt sich zwischen 100 und 200°, wobei $AlBr_3$ zurückbleibt, während sich $C_2S_3Br_6$ (vgl. oben) verflüchtigt. Derselbe Körper entsteht auch bei der Zers. mit W., gegen welches die Verb. sehr empfindlich ist. PLOTNIKOW (*J. russ. phys. Ges.* **33**, (1901) 91, 429; *Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 127).

		PLOTNIKOW.	
Al	5.83	6.41	5.87
S	6.90	6.98	7.63
Br	85.98	86.17	85.18
C	1.29	0.99	
$2AlBr_3,CS_2,2Br_2$	100.00	100.55	

S. $Al_3Cl_2J(CO)_2$. — Entsteht aus AlJ_3 und $COCl_2$. Löst man AlJ_3 in CS_2 und leitet dann $COCl_2$ in die Lsg. oder gibt man festes AlJ_3 zu verflüssigtem $COCl_2$, so tritt Rk. unter heftiger Zers. ein, im ersteren Falle bildet sich J, CO und ein in CS_2 unl. Prod., welches z. T. aus einem Aluminiumchlorojodid besteht. — Zur Darst. leitet man 25 g $COCl_2$ über bei 195 bis 200° geschmolzenes AlJ_3, wobei vollständige Absorption stattfindet. Das Reaktionsprodukt ist tiefrot und dickflüssig und erstarrt beim Abkühlen zu einer harten, braunen M., welche an der Luft raucht und zerfließt. Man pulverisiert und laugt so lange mit CS_2 aus, bis sich dieses nicht mehr färbt. — Nach dem Trocknen im Vakuum hellkaffeebraunes, amorphes Pulver. Beim Erhitzen im offenen Rohr sublimiert es teilweise bei 280 bis 300°; es entweicht $AlCl_3$, während ein schwarzes, in W., Säuren und organischen Lösungsmitteln unl. Pulver zurückbleibt, welches beim Glühen ziemlich beständig ist, schließlich aber unter B. von Al_2O_3 zersetzt wird, wobei CO_2 entweicht. Das schwarze Prod. hat vielleicht die Zus. $Al_2(CO)_2$; die Verb. $Al_3Cl_2J(CO)_2$ wäre dann zu formulieren als $Al_2(CO)_2,AlCl_2J$. — Raucht an der Luft, zerfließt unter Ausscheidung von Jod. Ist auch im geschlossenen Rohr nicht schmelzbar; zersetzt sich unter Druck von 160° an. Löst sich in W. explosionsartig stürmisch unter Zers. zu einer schmutzigen, trüben Fl., welche beim Kochen C und J ausscheidet. Die Lsg. enthält HCl und gibt beim Eindampfen $AlCl_3,6H_2O$ und $Al(OH)_3$. v. BARTAL (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 49).

	Berechnet.	v. BARTAL. Gefunden.	
Al	24.2	24.4	24.3
Cl	21.1	20.8	
J	37.8	37.5	
C	7.1	6.96	7.2

T. *Aluminiumborocarbid.* $Al_3B_{48}C_2$. — Man erhält ein Gemisch von B_2O_3 und Al in Tiegeln von Gaskohle oder Graphit fünf Tage oder länger bei Roheisenschmelzhitze. Tiegel von Gaskohle müssen vor ihrer Anwendung durch Auskochen mit HCl, Auswaschen und Glühen von Fe befreit werden. Zweckmäßiger sind Graphittiegel, welche innen mit einer 4 mm dicken Schicht reinen Graphits ausgekleidet sind, welche von dem zähflüssigen B_2O_3 beim Schmelzen nicht durchdrungen wird und auch vor der Verunreinigung durch Fe und Si schützt, dagegen das Herauslösen des Regulus begünstigt. Der Tiegel ist in einen zweiten größeren einzusetzen und mit Kohle zu befestigen; beide Tiegel werden bedeckt und mit Kaolinbrei verklebt. — Man findet den Regulus nach dem Schmelzen umgeben von einer äußeren, glasigen Schicht, welche aus Aluminiumborat besteht, und von einer inneren, welche aus unl. Al_2O_3 gebildet wird; wurde Gebläsefeuer benutzt, so findet sich nur die letztere vor. — Dieselben Kristalle des Aluminiumborocarbids sind teils mit dem Al_2O_3 verwachsen, teils im Regulus enthalten. Man behandelt letzteren abwechselnd mit verd. wss. KOH und verd. HCl, so lange sich noch H entwickelt; es hinterbleibt ein Gemenge von schwarzen monoklinen Kristallen von Aluminiumborid mit gelben, tetragonalen Kristallen von $Al_3B_{48}C_2$, welche man durch Auslesen trennt. Die Ausbeute ist gering. — Honiggelbe, diamantglänzende Kristalle; bei mindestens 2 mm Dicke nur noch an den Kanten durchscheinend und braungelb. Die Farbe ist nicht durch Beimengungen verursacht. — Ditetragonal bipyramidal; a : c = 0.5762. SELLA (*Mem. Acc. sc. di Torino* [2] 17, (1858) 364 u. 493), 1 : 0.5756 SARTORIUS (*Abh. d. Göttinger Ges. d. Wissensch.* 7, (1857) 297). Häufigste Kombination o{111}, m{110}, a{100}, x{221}, d{101}, teils mit vorwiegender Bipyramide teils prismatisch parallel der c-Axe. Sehr häufig Zwillinge nach d. $(111):(1\bar{1}1) = 53^\circ4'$; $(110):(111) = 50^\circ50'$; $(221):(2\bar{2}1) = 74^\circ8'$; $(221):(110) = 31^\circ32^\circ$; $(101):(011) = 41^\circ21'$; $(101):(100) = 60^\circ3'$; (ber. SELLA.) S. a. GROTH (*Chem. Kryst.* I, 1906, 54). — D. 2.615. Härter als Korund, etwas weniger hart als Diamant; leicht zerbrechlich, von muscheligem Bruch, zu einem honiggelben Pulver zerreiblich. HAMPE (*Ann.* 183, (1876) 90). — Die Kristalle laufen beim Erhitzen in O an, ohne zu verbrennen. Sie werden in h. konz. HCl oder H_2SO_4 matt und etwas angegriffen; h. konz. HNO_3 löst allmählich vollständig. Sd. konz. KOH und schmelzender Salpeter greifen nicht an, auf schmelzendem KOH oder $PbCrO_4$ verbrennen sie unter Feuererscheinung. $K_2S_2O_7$ bewirkt bei Rotglut langsam Oxydation. Die Kristalle schmelzen sehr leicht mit Pt zusammen. HAMPE. — JOLY (*Compt. rend.* 97, (1883) 456) hält die Kristalle nicht für einheitlich, ohne aber für seine Ansicht wesentliche Beweise beizubringen.

		HAMPE (Mittel).
3Al	13.002	13.15
2C	3.783	3.76
48B	83.215	82.81
$Al_3B_{48}C_2$	100.00	99.72

Enthielt außerdem 0.24 % Fe und 0.04 % Cu, welche aus dem Al stammten. HAMPE.

Aluminium und Kalium.

Uebersicht: A. Kalium-Aluminium, S. 657. — B. Kaliumaluminat, S. 657. — C. Kaliumaluminiumsulfid, S. 657. — D. Kaliumaluminiumsulfat. a) Basisches, S. 657. — b) Saures, S. 658. — E. Ammoniumkaliumaluminiumsulfat, S. 664. — F. Kaliumaluminiumselenat, S. 664. — G. Kaliumaluminiumsulfatselenat, S. 664. — H. Kaliumaluminiumfluorid, S. 665. — J. Kaliumaluminiumchlorid, S. 665. — K. Kaliumaluminiumbromid, S. 666. — L. Kaliumaluminiumjodid, S. 666. — M. Kaliumaluminiumorthophosphat, S. 666. — N. Kaliumaluminiumpyrophosphat, S. 667. — O. Kaliumaluminiumkarbonat, S. 667. — P. Kaliumaluminiumoxalat, S. 668. — Q. Kaliumaluminiumtartrat, S. 669.

A. *Kalium-Aluminium.* — Die geschmolzenen Metalle sind praktisch miteinander nicht mischbar und drücken ihren Schmp. gegenseitig nicht herunter. SMITH (*Z. anorg. Chem.* **56**, 109; *C.-B.* **1907**, II, 2029).

B. *Kaliumaluminat.* $K_2O,Al_2O_3,3H_2O$. — Al_2O_3 bildet beim Schmelzen mit KOH oder K_2CO_3 eine graue, lockere, in Säuren lösliche Masse. — Setzt man zu gefälltem $Al(OH)_3$ eine titrierte Lsg. von KOH, so geht das $Al(OH)_3$ vollständig in Lsg., wenn auf ein Mol. $Al(OH)_3$ ein Mol. KOH eingetragen ist, und zwar unabhängig von der Verdünnung. PRESCOTT (*Chem. N.* **42**, 29; *J. B.* **1880**, 287). Kocht man verd. KOH (5%ige Lsg.) mit überschüssigem Al, so geht auf ein Mol. des ersteren ein Mol. des letzteren in Lsg. Verdampft man diese Lsg., so bleibt ein gummiartiger Rückstand. CAVAZZI (*Gazz. chim. ital.* 15, 202). In 10%igem KOH vermochten ALLEN u. ROGERS (*Am. Chem. J.* 24, (1900) 304) jedoch unter Anwendung von 4.5 g KOH 6.9 g metallisches Al, d. h. auf ein Mol. KOH mehr als drei At. Al in Lsg. zu bringen. Vgl. jedoch bei Natriumaluminat. In Lsg. ist selbst $KAlO_2$ nicht stabil, sondern hydrolysiert, HANTZSCH (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 296), unter Abscheidung von $Al(OH)_3$. FRÉMY; v. BONSDORFF (*Pogg.* **27**, (1833) 275). Wenn bei Ggw. von überschüssigem Alkali die Zus. einem Di- bzw. Trialkalialuminat entspricht, so findet Hydrolyse zur Hälfte bzw. zu zwei Dritteln statt. CARRARA u. VESPIGNANI (*Gazz. chim. ital.* **30**, II, 35; *C.-B.* **1900**, II, 660). — Man sättigt sd. wss. KOH mit Aluminiumhydroxyd, dampft ab und zieht den Rückstand mit A. aus, der eine geringe Menge von ungebundenem KOH aufnimmt. UNVERDORBEN (*Pogg.* **7**, (1826) 323). — Fällt man eine Lsg. von Aluminiumhydroxyd in wss. KOH mit Ammoniumkarbonat, oder engt man die Lsg. der durch Schmelzen von Al_2O_3 mit KOH erhaltenen M. im Vakuum ein, so setzen sich harte, glänzende Kristalle ab, die durch Umkristallisieren aus alkal. W. zu reinigen sind. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 362). U. Mk. durchsichtige Tafeln. ALLEN u. ROGERS (*Am. Chem. J.* **24**, (1900) 306). Unl. in A., löslich in W. unter teilweiser Hydrolyse (vgl. oben), welche sogar bei sehr geringen Mengen des Lösungsmittels eintritt. Hygroskopisch, empfindlich gegen CO_2. ALLEN u. ROGERS. Von alkal. Rk. und kaustischem Geschmack. Nach dem Entwässern durch Erhitzen in W. nicht mehr völlig löslich. FRÉMY. — Ueber Kompressibilität der Lsg. vgl. BRAUN (*Wied. Ann.* **30**, 250; *J. B.* **1887**, 135). — Nach der Gefrierpunktsmethode ermittelt zeigen die Aluminate das einfache Mol.-Gew. $MAlO_2$ oder das eines Hydrates. NOYES u. WHITNEY (*Z. physik. Chem.* **15**, 694; *J. B.* **1894**, 596). — Aus der Lsg. wird durch Zusatz von Säuren oder Ammoniumverbindungen Aluminiumhydroxyd gefällt; durch wss. Hydroxyde von Ba, Sr und Ca wird ein Nd. von Erdalkalialuminat hervorgebracht. GUYTON-MORVEAU (*Ann. Chim.* **31**, (1799) 246); BUCHHOLZ (*Taschenb.* **1812**, 156); DÖBEREINER (*Schw.* **10**, (1814) 113). Die Zers. durch $Ca(OH)_2$ ist unvollständig. KUHLMANN (*Ann.* **41**, (1842) 228).

Eine Verb. mit größerem Gehalt an KOH vermochten ALLEN u. ROGERS in fester Form nicht zu erhalten.

	Berechnet von ALLEN u. ROGERS.	FRÉMY.	ALLEN u. ROGERS.
K_2O	37.63	37.5	37.93
Al_2O_3	40.80	40.6	40.25
$3H_2O$	21.56	21.2	21.82
$K_2O,Al_2O_3,3H_2O$	100.00	99.3	100.00

C. *Kaliumaluminiumsulfid.* — Erhitzt man eine Mischung von Alaun und Kohle lebhaft in Schwefeldampf, so entsteht die Verb. als schmelzbare und kristallisierbare M., die von W. sehr heftig zersetzt wird. DEVILLE (*Compt. rend.* **43**, (1856) 970). GRATAMA (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **3**, 4; *J. B.* **1884**, 390) bemühte sich vergeblich, diese Verb. herzustellen.

D. *Kaliumaluminiumsulfat.* a) $K_2SO_4,3Al_2(SO_4)_3$. *Sog. Basisches.* α) *Mit 6 Mol.* H_2O. — Natürlich als *Alunit* oder *Alaunstein.* — Der Alunit ist hexagonal rhomboedrisch, häufig derb oder faserig. Härte 3.5 bis 4; D. 2.58 bis 2.75. DANA (*Syst.*

6. Aufl., S. 974). Verliert erst von 350° an W., bei schwacher Rotglut verliert er W. und SO_3; glüht man vor dem Gebläse, so gibt der Rückstand nach dem Erkalten beim Behandeln mit W. eine Lsg. von K_2SO_4 und einen Nd. von Al_2O_3. Verändert sich beim Behandeln mit W. bei 300° nicht. Der unveränderte Alunit ist unl. in sd. konz. HCl, der geglühte wird größtenteils zersetzt; auch der ungeglühte löst sich bei zweistündigem Erhitzen mit HCl im Rohr auf 200°. Er löst sich beim Kochen mit H_2SO_4, D. 1.845, besser noch in einer sd. Mischung von 12 g konz. H_2SO_4 und 1.5 g H_2O, auch in weniger konz. H_2SO_4, wenn man auf 210° erhitzt. — Künstlichen Alunit erhält man durch Erhitzen von 3 g $Al_2(SO_4)_3$, 1 g Kaliumalaun und 10 ccm H_2O oder überhaupt beim Erhitzen einer nicht zu stark sauren Lsg. von Al_2O_3 in H_2SO_4 bei Ggw. von KOH im Rohr auf 230°. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **81**, 108; **83**, 455; *J. B.* **1860**, 640; **1861**, 844, 1024).

β) Mit 9 *Mol.* H_2O. — Natürlich als *Löwigit* in amorphen Massen von muscheligem Bruch, Härte 3 bis 4; D. 2.58. DANA's Syst., 6. Aufl., S. 976. — Erhitzt man K_2SO_4 mit weniger $Al_2(SO_4)_3$, als zur Darst. von *α*) erforderlich, oder mit Aluminit, vgl. S. 607, oder mit Alaun und 4 T. W. auf 230°, so werden Ausscheidungen von amorphem Löwigit erhalten. MITSCHERLICH. Hierbei bleibt ein Teil des Al_2O_3 in Lsg.; verwendet man auf 1 T. Al_2O_3 12 T. K_2SO_4, so läßt sich das Al_2O_3 vollkommen in die Verb. *β*) überführen. RÖSSLER (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 150). — Die künstlich dargestellte Verb. bildet ein schweres Pulver, amorph, wie die natürliche in sd. HCl etwas löslich. Verliert bei der Siedetemperatur des Schwefels 2.18 % H_2O; ber. für 1 Mol. 2.02 %, und gibt dann beim Behandeln mit W. K_2SO_4 ab, während basisches Aluminiumsulfat zurückbleibt. MITSCHERLICH. Gibt (ebenso wie die Verb. *α*)) nach gelindem Glühen an W. Alaun ab, während es sich vor dem Glühen nicht in W. löst. Erhitzt man derartige Verbb. auf Weißglut, so entweicht sämtliches SO_3 und es bildet sich Kaliumaluminat, welches sich beim Auswaschen löst. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **83**, 455; *J. B.* **1861**, 844).

Ndd. von der Zus. des Löwigits erhält man ferner auf folgende Weise: 1. Durch Erhitzen einer in großem Ueberschuß vorhandenen Alaunlösung mit Zn oder Pt. Der entstehende, kristallinische Nd. ist fast unl. in HCl oder konz. HNO_3, löst sich aber in einem Gemisch gleicher T. W. und konz. H_2SO_4. DEBRAY (*Bull. soc. chim.* [2] **7**, 9; *J. B.* **1867**, 199). — 2. Durch Erhitzen von Alaunlösung mit Aluminiumhydroxyd oder mit basischem Aluminiumacetat. CRUM (*Ann.* **89**, (1854) 163). Der Wassergehalt der so dargestellten Verb. wurde von CRUM nicht ermittelt. — 3. Durch Zusatz einer unzureichenden Menge von KOH zu einer sd. Alaunlösung. Weißes, geschmackloses Pulver, von Löwigit durch seine Löslichkeit in Säuren unterschieden. RIFFAULT (*Ann. Chim. Phys.* **16**, (1821) 355; *Schw.* **32**, (1821) 450). — Nach BLEY (*J. prakt. Chem.* **39**, (1846) 17) zeigen die basischen Aluminiumsulfate, welche aus sd. Alaunlösung durch Zusatz eines Ueberschusses von Ammoniumkarbonat oder einer unzureichenden Menge von KOH oder K_2CO_3 gefällt wurden, sehr wechselnde Zus., namentlich schwankt ihr Gehalt an K_2O auch bei anscheinend gleicher Darst. sehr erheblich und steigt, bei Fällung mit Ammoniumkarbonat, auf 22 % K_2O, wenn der Nd. als wasserfrei berechnet wird. Ebenso wechselt das Verhältnis von $Al_2O_3 : SO_3$. Diese Ndd. sind körnig, nach dem Trocknen pulverig, geschmacklos und unl. in W., in k. Säuren sehr langsam, in w. Säuren allmählich löslich. BLEY.

Schmilzt man geglühtes Al_2O_3 mit 4 T. $KHSO_4$ und behandelt die Schmelze mit w. W., so hinterbleiben mikroskopische, sechsseitige Tafeln, welche 23 % K_2O, 30.7 % SO_3 und 46.3 % Al_2O_3 enthalten, was keiner einfachen Formel entspricht. SALM-HORSTMAR (*J. prakt. Chem.* **52**, 319; *J. B.* **1851**, 339).

	Berechnet von KRAUT.	RIFFAULT.	DEBRAY.	MITSCHERLICH. Löwigit.
K_2O	10.65	10.82	10.6	9.63
$3Al_2O_3$	34.89	35.17	33.9	36.01
$4SO_3$	36.13	36.19	38.0	37.86
$9H_2O$	18.31	17.82	17.5	
$K_2SO_4.3Al_2(SO_4)_3,9H_2O$	100.00	100.00	100.0	

b) $K_2SO_4,Al_2(SO_4)_3$. *α) Mit* 8 *Mol.* H_2O. — Man hält die Schmelze des Hydrates mit $24H_2O$ bei 85 bis 86°, verhindert, sobald sich Kristalle auszuscheiden beginnen durch Schließen des Gefäßes das Verdampfen von

W. und erhitzt im Thermostaten auf 95°. — Feine Kristallnadeln; die Tension beträgt bei 95° Atmosphärendruck. An trockener Luft beständig, an feuchter sich weiter hydratisierend, mit W. unter nur gelinder Erwärmung stufenweise in die Verb. mit $24H_2O$ übergehend. Enthielt 22.25 bis 22.66 % H_2O; ber. 21.96 % H_2O. MARINO (*Gazz. chim. ital.* **35**, II, (1905) 356).

β) Mit 14 *Mol.* H_2O. — Eine übersättigte Lsg. von zwei Gew.-T. $K_2SO_4,Al_2(SO_4)_3,24H_2O$ in zwei Gew.-T. H_2O wird bei 40° mit einem Kristall von $(NH_4)_2SO_4,Tl_2(SO_4)_3,8H_2O$ geimpft. Kristallinisch durchsichtige Masse. An der Luft sowie bei Ggw. von W. unter lebhafter Erwärmung in gewöhnlichen Alaun übergehend. — Die nach SCHREINEMAKER's Methode ausgeführte Analyse ergab einen Wassergehalt von 13 bis 14 Mol.; ein solcher mit 14 Mol. ist am wahrscheinlichsten. MARINO.

γ) Mit 24 *Mol.* H_2O. *Kaliumaluminiumalaun.* — Natürlich als Auswitterung, *Kalinit*; vgl. DANA's Syst., 6. Aufl., S. 951. — Darst. und Gewinnung vgl. S. 558 ff. — I. *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose Kristalle des regulären Systems, entweder nur Oktaeder oder Kombinationen mit Würfel und Rhombendodekaeder. An Kristallen, welche aus HCl angeschossen waren, zeigte sich untergeordnet auch das Pentagondodekaeder. BEUDANT (*Ann. Min.* **1818**); KOPP (*Einl. in die Krystallogr.* **1849**, 109); R. WEBER (*Pogg.* **109**, 379; sämtlich *J. B.* **1860**, 133). Aus der Lsg. von 12 T. Alaun und 1 T. $Ca(OH)_2$ in sd. W. kristallisiert beim Erkalten {100}. SIEFFERT (*Taschenb.* **1780**, 6). Versetzt man Alaunlösung mit $Ca(OH)_2$ nicht ganz bis zur B. eines bleibenden Nd., so kristallisiert {100}, an welchem andere Flächen nur spurenweise auftreten; die Würfelflächen sind matt oder wenig glänzend. KOPP (*J. B.* **1860**, 133); vgl. v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* **40**, (1860) 595). Während der nach KOPP und v. HAUER dargestellte kubische Alaun meist trübe ist, erhält man Kristalle von großer Schönheit und Durchsichtigkeit nach folgender Methode: 250 g Alaun werden bei 25 bis 30° in 800 ccm H_2O gelöst, dann 45 g wasserfreies Na_2CO_3 hinzugesetzt und die Lsg. bei gewöhnlicher Temp. verdunstet. Anfangs entstehen Kristalle mit vorherrschendem Oktaeder, später tritt der Würfel immer mehr hervor; nach 40 bis 50 Tagen ist ein Mittelkristall von Würfel und Oktaeder entstanden, nach 74 bis 92 Tagen sind nur noch die Würfelflächen vorhanden. POLIS (*Ber.* **13**, 360; *J. B.* **1880**, 288); auch KLEPATSCHEWSKY (*J. russ. phys. Ges.* **1888**, [2] 116; *Ber.* **21**, (1888) 591 (Ref.)). — Zusatz von NH_3 wirkt wie solcher von KOH; ein Zusatz von K_2CO_3 und $Al(OH)_3$ zur Alaunlösung bewirkt die Entstehung der Würfel weniger sicher. v. HAUER (*J. prakt. Chem.* **94**, 241; *J. B.* **1865**, 181). Die chemische Zus. der würfelförmigen Kristalle ist die gleiche wie die der oktaedrischen, LÖWEL (*Compt. rend.* **36**, 595; *J. B.* **1853**, 349); gegen PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] **25**, 257; *J. B.* **1849**. 265), welcher im kubischen Alaun einen höheren Gehalt an Al_2O_3 annahm. Ueber die B. von {100} vgl. STIASSNY (*Dingl.* **202**, 191; *J. B.* **1871**, 286). — Ueber B. verschiedener Kristallformen aus Lsgg. bei Ggw. von $AlCl_3$, KCl, NH_4Cl, HCl, HJ und H_2SO_4 vgl. JANNETTAZ (*Bull. soc. chim.* [2] **13**, 3 *C.-B.* **1870**, 237).

Dichte usw. — D. 1.722, SCHIFF; 1.724, KOPP; $D.^{3.9}$ 1.751, PLAYFAIR u. JOULE; $D.^{15}$ 1.7505, STOLBA; $D.^{20.5}$ 1.752, PETTERSSON; D. 1.753, DUFRENOY; 1.757, BUIGNET; $D.^{15}$ 1.751, RETGERS (*Z. physik. Chem.* **3**, 289; *J. B.* **1889**, 148); D. bei der Temp. der flüssigen Luft 1.6414; $D.^{17}$ 1.6144; Ausdehnungskoeffizient 0.0000813. DEWAR (*Chem. N.* **85**, 277; *C.-B.* **1902**, II, 333). — Wärmeausdehnung und D. bei verschiedenen Tempp. nach SPRING (*Ber.* **17**, 408; *J. B.* **1884**, 65):

Temp.:		0	10	20	30	40	50	60	70
D.:	I.	1.7602	1.7593	1.7584	1.7575	1.7566	1.7556		
	II.	1.7530	1.7529	1.7528	1.7527	1.7525	1.7523	1.7489	1.7444
Volum.:	I.	1.000000	1.000519	1.001013	1.001567	1.002076	1.002602		
	II.	1.000000	1.000072	1.000148	1.000224	1.000299	1.000475	1.002375	1.004991

I) war vorher auf 60° bis 70° erwärmt worden; bei II) war dies unterblieben. SPRING. Unterläßt man die vorherige Erhitzung, so findet man, daß sich der Alaun zuerst bis 50° regelmäßig ausdehnt und dann bei 90° schmilzt, worauf er nach dem Abkühlen eine Kontraktion von 1.42 % zeigt. WIEDEMANN (*Wied. Ann.* **17**, 561; *J. B.* **1882**, 38). — Wird durch einen Druck von 20000 Atmosphären zwar komprimiert, nimmt aber nach Aufhören des Druckes wieder das ursprüngliche Vol. an. SPRING

(*Bull. Acad. Belg.* [3] 6, 507; *Ber.* 16, 2723; *Bull. soc. chim.* [2] 40, 515; *J. B.* 1883, 101). — Der durch wochenlanges, vorsichtiges Erhitzen entwässerte Alaun zeigt D. 2.689, also ein Mol.-Vol., welches gleich ist der Summe der Volumina der Komponenten (192.46; ber. 191.78); entwässert man in anderer Weise, so zeigt sich das Mol.-Vol. stark vergrößert. PETTERSSON (*Ber.* 9, (1876) 1563); vgl. auch FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* 75, 802; *J. B.* 1872, 80).

Wasserverlust. — Verliert bei 61° 18 Mol. H_2O, GRAHAM (*Ann.* 26, (1838) 30). Dieselbe Menge W. (gef. 34.15 %; ber. 34.12 %) entweicht über konz. H_2SO_4 in 180 Tagen; beim Erhitzen im Luftstrom auf 100° entweicht in 120 Stunden das W. vollständig, ohne daß der Alaun SO_3 abgibt oder seine Löslichkeit in W. verliert. KRAUT (*Ann. Suppl.* 4, 126; *J. B.* 1865, 182). Auch im Vakuum des HOFMANN'schen Apparates entweicht bei 185° das W. vollständig. SCHRÖDER (*Ber.* 4, (1871) 471). Der Wasserverlust wird zwar durch Verbesserung des Vakuums beschleunigt, doch verläuft derselbe wie unter gewöhnlichem Druck auch in vorzüglichen Vakuum erst bei 250° schnell und vollständig. KRAFFT (*Ber.* 40, (1907) 4770; *C.-B.* 1908, I, 340). — Nach GERHARDT (*J. Pharm.* [3] 12, 65; *J. B.* 1847 u. 1848, 398), verliert der Alaun bei 120° 20 Mol., bei 200° sämtliches W. und wird dann in W. unl. (vgl. unten), nach LUPTON (*Chem. N.* 30, (1874) 272) entweichen bei 190° 23 Mol. H_2O. Nach MULDER (*Scheikund. Verhandel., Rotterdam* 1864, 92) beträgt der Wasserverlust bei

Temp.:	40	47	56	82	101	119	172	201°
Wasserverlust:	2.7	9.6	27.2	29.6	34.2	37.4	42.9	44.5 %

Verliert bei 100° 17 bis 18 Mol. H_2O; schmilzt man den Alaun zuerst bei 100° und pulverisiert ihn dann, so verliert er bei 47 stündigem Erhitzen auf 100° sein gesamtes Kristallwasser, ohne sonstige Zers. zu erleiden. Der Austritt des W. beginnt bei 34°, bei welcher Temp. nach 85 Stunden 5 Mol. entweichen; bei 42° gehen 11 Mol., bei 65° 19, bei 91° 19 und bei 100° 24 Mol. W. fort, so daß zwischen 65° und 91° ein Stillstand der W.-Abgabe eintritt. JUTTKE (*Dissert. Berlin* 1887; *C.-B.* 1887, 777). — Ueber den Wasserverlust über H_2SO_4 verschiedener Konzentration: MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* 21, (1888) 3538; *J. B.* 1888, 262). Aus der Dampfspannung des Kristallwassers schließt MÜLLER-ERZBACH (*Z. physik. Chem.* 2, 539; *Ber.* 21, 2222; *J. B.* 1888, 336), daß 18 Mol. H_2O lockerer gebunden sind, als die übrigen sechs. — Sog. gebrannter Alaun (vgl. unten) nimmt beim Liegen an der Luft bei Sommertemperatur innerhalb 47 Tagen 18 Mol. H_2O wieder auf, ohne daß nach dieser Zeit die Wasseraufnahme schon beendigt ist. v. BLÜCHER. Alaun, welcher über konz. H_2SO_4 18 Mol. W. verloren hatte, nimmt an der Luft das W. innerhalb 3 Monaten vollständig wieder auf. KRAUT.

Schmelzen und Glühen. — Schmp. 92°, MARX (*J. prakt. Chem.* 22, (1841) 143); 92.5°, MULDER, ERDMANN (*Arch. Pharm.* 232, (1894) 18); der von TILDEN (*J. Chem. Soc.* 45, 266; *J. B.* 1884, 178) zu 84.5° angegebene Schmp. ist jedenfalls zu niedrig. Der in seinem Kristallwasser geschmolzene Alaun bleibt nach dem Erkalten längere Zeit flüssig, erstarrt aber dann zu einer Kristallmasse. MARX. Schmilzt man Alaun und erhält dann die Schmelze einige Zeit auf 100°, so wird sie allmählich dickflüssig und verwandelt sich in eine durchsichtige, glasartige M., welche noch 14 Mol. H_2O enthält. Nach zwölfstündigem Erhitzen auf 120° ist sie porös und enthält dann 5 Mol. H_2O; selbst bei 280° ist sie noch nicht wasserfrei. HERTWIG (*Pogg.* 55, (1842) 99). Vgl. jedoch oben. — Der krist. Alaun verändert sich bereits bei anhaltendem Erhitzen auf 78°, er bildet nämlich bei nachherigem Schmelzen eine trübe Flüssigkeit. NAUMANN (*Ber.* 10, (1877) 456). Erhitzt man den Alaun im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so bildet er eine klare Lsg., die beim Erkalten zu einer trockenen faserigen M. erstarrt; einige Stunden später zerspringt das Rohr in der Regel. LÖWEL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 43, 418; *J. B.* 1855, 354). Erhält man die Schmelze längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr bei 100°, so trübt sie sich unter Abscheidung von

wasserfreiem Alaun; die andererseits durch das freigewordene W. entstandene Lsg. zersetzt sich dann weiter unter Abscheidung von basischem Kaliumaluminiumsulfat. NAUMANN. Erhitzt man den geschmolzenen Alaun im Rohr auf 140°, so tritt erst dann Trübung ein und die Lsg. erstarrt bei 200° unter Ausscheidung von D, a), während in der Mutterlauge K_2SO_4 und geringe Mengen von Alaun und freier H_2SO_4 verbleiben. LÖWIG. Vgl. auch b, α), S. 558. — Erhitzt man den Alaun allmählich nicht ganz zum Glühen, so bläht er sich stark auf und bildet eine lockere, poröse M., den *gebrannten Alaun* (*Alumen ustum*). Erhitzt man auf Weißglut, so hinterbleibt K_2SO_4 und Al_2O_3, während das an Al_2O_3 gebundene SO_3 teils als solches, teils als SO_2 und O entweicht. In einer gewissen Periode der Zers. kann man durch W. dem Rückstande $KHSO_4$ entziehen. BRUNNER (*Pogg.* 98, 488; *J. B.* 1856, 338).

II. *Chemisches Verhalten.* — Glüht man gebrannten Alaun mit 1/3 T. Kohle, so entsteht ein Gemenge von K_2S, Al_2O_3 und überschüssiger Kohle, welches sich an feuchter Luft oder in O von selbst entzündet und lebhaft verbrennt. (*Hombergs Phosphor*). — Beim Glühen von Alaun in H entsteht SO_2 und W. und es hinterbleibt ein weißer Rückstand, welcher kein Sulfid und nur wenig Sulfat enthält und welcher beim Behandeln mit wss. HCl 4/5 des Al_2O_3 ungelöst zurückläßt. SCHUMANN (*Ann.* 187, (1877) 307). — Gasförmige HCl ist auf entwässerten Alaun ohne Einwirkung. J. W. THOMAS (*J. Chem. Soc.* 33, 367; *Chem. N.* 37, 246; *J. B.* 1878, 215). — Erhitzt man kristallisierten Alaun mit KCl oder NaCl, so entwickelt sich HCl; kocht man die konz. Lsg. mit KCl, so entwickelt sich HCl und es scheidet sich eine wl. basische Verb. ab; diese Rk. vollzieht sich mit NaCl schwieriger, mit NH_4Cl fast gar nicht. RICHTER. Vgl. auch WAGNER (*Wagners Jahresber.* 1866, 256); KNAPP (*Dingl.* 181, 314; *Wagners Jahresber.* 1866, 257). Eine Lsg. von Alaun, NaCl und $NaNO_3$ löst Gold. RICHTER (*Stöchiometrie* 2, 269, 276). — Beim Aufbewahren unter k. konz. H_2SO_4 zerfallen die Alaunkristalle zu einer kleisterartigen M., gepulverter Alaun bildet beim Zusammenreiben mit konz. H_2SO_4 unter Wärmeentwicklung eine breiige M., welche beim Erkalten erstarrt; erwärmt man Alaunkristalle mit konz. H_2SO_4, so zerfallen sie zu einem unl. Pulver. Diese Ausscheidungen liefern mit W. wieder Kristalle des gewöhnlichen Alauns. Vgl. HERTWIG (*Pogg.* 55, (1842) 99); GERHARDT (*J. Pharm.* [3] 12, (1847) 65); HEINTZ (*Pogg.* 55, (1842) 331). Nach LAURENT (*Compt. rend.* 29, 5; *J. B.* 1847 u. 1848, 265) enthalten sie kein K sondern besitzen die Zus. $Al_2(SO_4)_3,H_2SO_4$. — Ueber die thermischen Verhältnisse bei der Umsetzung von Alaun mit KOH vgl. YOUNG (*Am. Chem. J.* 8, 23; *J. B.* 1886, 212). Bei der Umsetzung $K_2SO_4,Al_2(SO_4)_3 + 6KOH = 4K_2SO_4 + Al_2(OH)_6$ werden 30.53 Kal. frei, THOMSEN (*Thermochem.* 1, 366); da jedoch die Rk. nicht nach der angegebenen Gleichung verläuft, sondern eine Reihe sekundärer Prozesse enthält, so sind die von THOMSEN aus dem erwähnten thermischen Datum gezogenen Schlußfolgerungen unrichtig. YOUNG (*Am. Chem. J.* 8, 23; *J. B.* 1887, 246).

III. *Wässrige Lösung und Löslichkeit.* — *100 g Wasser lösen nach* MULDER (*Scheikund. Verhandel, Rotterdam* 1864, 90):

bei Temp.:	0°	5°	10°	15°	20°	30°	40°
T. Alaun (wasserfrei):	3.0	3.5	4.0	5.0	5.9	7.9	11.7

bei Temp.:	50°	60°	70°	80°	90°	92.5°	100°	110°	111.9°
T. Alaun (wasserfrei):	17	25	40	71	109	119.5	154	200	210.6

Löslichkeit von $K_2SO_4,Al_2(SO_4)_3,24H_2O$ in W. bei verschiedener Temp.:

A. *Bodenkörper* $K_2SO_4,Al_2(SO_4)_3,24H_2O$. Es lösen sich bei

Temp.:	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	36°
g Alaun in 1000 g H_2O:	57.0	76.3	84.9	103.6	120.3	131.3	184.9	204.3
Mol. Alaun in 1000 Mol. H_2O:	1.0	1.4	1.6	1.9	2.2	2.4	3.5	3.8
Temp.:	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°
g Alaun in 1000 g H_2O:	250.0	290.2	367.8	457.7	585.4	708.4	943.8	1280.9
Mol. Alaun in 1000 Mol. H_2O:	4.7	5.5	6.9	8.7	11.1	13.4	17.9	24.3

Temp.:	76°	77°	78°	79°	80°	82°	84°	84.6°
g Alaun in 1000 g H_2O:	1412.1	1517.9	1630.1	1775.2	1950.0	2273.5	2661.5	2816.0
Mol. Alaun in 1000 Mol. H_2O:	26.0	28.8	30.4	33.7	37.0	43.0	50.5	59.3
Temp.:	85.1°	85.3°	85.6°	86°	87°	88°		
g Alaun in 1000 g H_2O:	3166.6	3337.2	3372.2	3997.8	4825.4	6639.0		
Mol. Alaun in 1000 Mol. H_2O:	60.0	63.2	63.9	75.8	91.6	126.0		

B. *Bodenkörper Alaun und* $Al_2(SO_4)_3$. Es lösen sich bei

Temp.:	0°	20°	35°	50°	65°	77°
g $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ in 1000 g H_2O:	234.73	824.25	911.02	1243.21	1598.00	1872.11
g K_2SO_4 in 1000 g H_2O:	23.45	30.85	35.29	59.55	119.43	183.80
Mol. $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ in 1000 Mol. H_2O:	6.1	15.1	24.1	33.5	43.1	50.5
Mol. K_2SO_4 in 1000 Mol. H_2O:	2.3	3.1	3.6	6.1	12.3	18.9

C. *Bodenkörper Alaun und* K_2SO_4. Es lösen sich bei

Temp.:	0°	0.5°	5°	10°	15°	30°
g $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ in 1000 g H_2O:	5.060	8.658	16.07	18.52	20.56	39.60
g K_2SO_4 in 1000 g H_2O:	75.83	75.18	85.78	96.50	109.30	147.80
Mol. $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ in 1000 Mol. H_2O:	0.1	0.2	0.4	0.5	0.55	1.0
Mol. K_2SO_4 in 1000 Mol. H_2O:	7.8	7.7	8.8	9.9	11.2	15.2
Temp.:	40°	50°	60°	70°	80°	
g $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ in 1000 g H_2O:	73.88	126.00	249.70	529.01	1044.04	
g K_2SO_4 in 1000 g H_2O:	163.10	195.40	238.80	323.74	517.27	
Mol. $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$ in 1000 Mol. H_2O:	1.9	3.4	6.7	14.2	28.1	
Mol. K_2SO_4 in 1000 Mol. H_2O:	16.8	20.1	34.6	32.6	53.4	

Marino (*Gazz. chim. ital.* **35**, II, (1905) 351).

Tabellen über die Löslichkeit vgl. auch Poggiale (*Ann. Chim. Phys.* [3] **8**, (1843) 467). — 100 T. W. von 17° lösen 13.5 T. krist. Alaun, entsprechend 7.36 T. wasserfreiem. Redtenbacher (*J. prakt. Chem.* **94**, 442; *J. B.* **1865**, 704). Bei 25° lösen sich in 1 l W. 72.3 g wasserfreier, bzw. 138.4 g wasserhaltiger Alaun. Locke (*Am. Chem. J.* **26**, 166; *C.-B.* **1901**, II, 756). — Während sich unter einem Druck von 0 Atmosphären 0.115 g Alaun in 1 g Lsg. befindet, enthält eine gesättigte Lsg. unter einem Druck von 400 Atmosphären 0.142 g Alaun. v. Stackelberg (*Z. physik. Chem.* **20**, 337; *J. B.* **1896**, 29).

Fast unl. in Lsgg. von $Al_2(SO_4)_3$. Karsten (*Philos. der Chem. Berlin* **1843**, 172); über diese Lsgg. vgl. jedoch auch oben, Marino, sowie Reuss (*Ber.* **17**, 2888; *J. B.* **1884**, 76). Die Löslichkeit wird durch Ggw. des Natriumalauns verringert. Venable (*Chem. N.* **40**, 198; *J. B.* **1879**, 78). — Kristallisiert unverändert aus Lsgg., welche 1 Mol. Alaun auf 6 Mol. KNO_3 oder KCl enthalten. Karsten. — Durch Zusatz von Eisen- oder Chromalaun zur konz. wss. Lsg. wird der Aluminiumalaun fast vollständig gefällt. v. Hauer (*Ber. Wien. Akad.* [2] **53**, 221; *J. B.* **1866**, 59). — Eine bei 10° mit Alaun und mit K_2SO_4 gesättigte wss. Lsg. enthält auf 100 T. W. 0.86 T. Alaun (wasserfrei) und 9.16 T. K_2SO_4. Mulder (*Scheikund. Verhandel., Rotterdam* **1864**, 194). Vgl. auch oben, Marino. Sättigt man eine bei 10° gesättigte Alaunlösung bei 9° mit $MgSO_4$, so enthält dieselbe auf 100 T. W. 2.7 T. Alaun (wasserfrei) und 31.2 T. $MgSO_4$. Mulder. — Unl. in Alkohol.

Physikalische Eigenschaften der Lösung. — *Siedepunkt* der konz. Lsg., welche 210.6 T. Alaun auf 100 T. W. enthält, 111.9°. Mulder. Nach Griffith siedet die konz. Lsg. bei 104.5° und enthält in 100 T. Lsg. 52 T. Alaun. — *Dichte* der bei 8° gesättigten Lsg. 1.045, Anthon; der bei 15° gesättigten 1.0488, Michel u. Krafft; 1.0456, Stolba. $D_{17.1}^{17.1}$ einer Lsg. von 4% krist. Alaun: 1.0205; einer solchen von 8%: 1.0415; von 12%: 1.0635; von 13%: 1.0690. Gerlach (*Chem. Ind.* **9**, 241; *C.-B.* **1886**, 788; *J. B.* **1886**, 68). — Die D. der Lsg. bei 20.0° und wechselnder Konzentration läßt sich berechnen nach der Formel: $D = d + 0.0095187\,p$, worin d die D. des reinen W.

bei 20° und p den Prozentgehalt an wasserfreiem Salz bedeutet. GREGOR (*Chem. N.* **62**, 223, 232; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, 728, 1072; *J. B.* **1890**, 205). — Versetzt man eine Lsg. von 4.99 g wasserfreiem Alaun in 100 ccm W. nochmals mit 100 ccm W., so erfolgt Kontraktion um 0.033 %, BROOM (*Wied. Ann. Beibl.* **10**, 604; *J. B.* **1886**, 111).

Ist (wie auch die anderen Alaune) in mäßig verd. Lsg. bereits in die Komponenten gespalten, da die *Leitfähigkeit* identisch mit derjenigen ist, welche sich als Mittel der Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten ergibt, wie aus folgendem ersichtlich:

v	5	8	20	40	200	400
μ_v von K_2SO_4	172.7	183.3	205.1	220.3	252.4	262.2
μ_v von $Al_2(SO_4)_3$	108.0	124.2	158.1	185.7	290.4	342.6
Mittel	140.3	153.8	181.6	203.0	271.4	302.4
μ_v von $K_2SO_4,Al_2(SO_4)_3$	133.9	149.2	178.3	202.5	269.0	305.2

Gefrierpunktsbestimmungen sind hiermit im Einklange. JONES u. MACKAY (*Am. Chem. J.* **19**, 83; *J. B.* **1897**, 336). — Spez. Leitfähigkeit $\times 10^8$ in Siemenseinheiten einer Lsg. von 1.25 % bei 15°: 60; einer solchen von 6.06 % bei 17°: 267. SVENSON (*Wied. Ann. Beibl.* **2**, 46; *J. B.* **1878**, 143).

Spez. Brechungsvermögen des wasserfreien Alauns in Lsg. für Natriumlicht bei etwa 24°: 0.1809. FORSTER (*Wied. Ann. Beibl.* **5**, 656; *J. B.* **1881**, 110).

Beim Vermischen von 14 T. Alaun mit 100 T. W. sinkt die Temp. von 10.8° auf 9.4°. RÜDORFF (*Ber.* **2**, (1869) 68).

Uebersättigte Lösungen. — Eine sd. bereitete Alaunlösung, welche auf 100 T. krist. Alaun 100 bis 400 T. W. enthält, läßt sich im geschlossenen Gefäß abkühlen und bei 0 bis 25° aufbewahren, ohne daß Kristallisation eintritt; kühlt man auf —8 bis —10° ab, so gefriert die Lsg., taut aber beim Erwärmen wieder auf, ohne Kristalle zurückzulassen. Auch Lsgg. von 200 T. Alaun in 100 T. W. bleiben, wenn sie unter Luftabschluß erkalten, bei 10 bis 25° flüssig und kristallisieren erst beim Oeffnen des Gefäßes. Enthält die Lsg. 250 bis 300 T. Alaun auf 100 T. W., so erstarrt sie bei Luftabschluß beim Abkühlen auf 12 bis 20° unter Abscheidung blumenkohlähnlicher, warzenförmiger Gebilde, welche sich beim Oeffnen des Gefäßes spontan erhitzen, sich aufblähen und zu einem feuchten Pulver zerfallen, welches aus gewöhnlichen Alaunoktaedern besteht. Lsgg., welche noch reicher an Alaun sind, geben bei 5 bis —3° meistens Alaunoktaeder, zuweilen erhält man jedoch derbe Rhomboeder und klare, dicke Tafeln, die beim Oeffnen des Gefäßes zunächst mattweiß werden, sich dann erhitzen und zu mikroskopischen Oktaedern von gewöhnlichem Alaun zerfallen. Die Tafeln bestehen vielleicht aus einem höheren Hydrat des Alauns, da ihre Mutterlauge bei 0° auf 100 T. W. 180 T. $K_2SO_4,Al_2(SO_4)_3,24H_2O$ enthält; sie sind viel leichter löslich als der gewöhnliche Alaun. LÖWEL (*Ann. Chim Phys.* [3] **43**, 414; *J. B.* **1855**, 346). — Eine übersättigte Alaunlösung läßt sich auch erhalten durch Mischung konz. Lsgg. der Komponenten bei Abschluß von atmosphärischem Staub. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, 176; *J. B.* **1866**, 68).

Verdunstet man eine übersättigte Alaunlösung in dünner Schicht auf Glas, so kristallisiert sie nicht; verdunstet man sie in größerer Menge bei Luftzutritt, so entsteht zunächst ein modifiziertes Salz, welches allmählich unter Wärmeentwicklung und Volumzunahme in gewöhnliche Alaunkristalle übergeht. JEANNEL (*Compt. rend.* **61**, 412; *J. B.* **1865**, 77). Verdampft man eine (übersättigte) Alaunlösung unter Abschluß von Staub bei 75 bis 80°, so bleibt ein amorpher, harter Rückstand, der sich in Berührung mit Alaunkristallen nicht verändert, beim Befeuchten undurchsichtig und darauf kristallinisch wird. LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Die übersättigten Lsgg. werden weder durch K_2SO_4 noch durch $Al_2(SO_4)_3$

zur Kristallisation gebracht. THOMSON u. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **41**, 379; *J. B.* 1882, 70).

Zersetzung der wässrigen Lösung. — Die wss. Lsg. ist durch Diffusion zersetzbar; aus einer Lsg., welche auf 100 T. W. 4 T. wasserfreien Alaun enthielt, diffundierten z. B. innerhalb acht Tagen bei 17.9° 5.3 T. Alaun und außerdem 2.2 T. K_2SO_4. GRAHAM (*Phil. Trans.* 1850, I, 1; *J. B.* 1850, 21). — Alaunlösungen zersetzen sich partiell bei 100° und lassen bei großer Verd. und starker Beleuchtung die Ausscheidung von Flocken erkennen. TICHBORNE (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, 26; *J. B.* 1871, 114). Bei anhaltendem Kochen oder Erhitzen auf 100° scheidet sich basisches Kaliumaluminiumsulfat aus, als amorphes, mit glänzenden Blättchen untermengtes Pulver, welches sich schwierig in w. HCl, leicht in wss. KOH löst. Die B. dieses Prod. wird natürlich durch Verd. erleichtert, außerdem auch durch Zusatz von K_2SO_4; es enthält 31.2 bis 32.6% Al_2O_3, gegen 11% K_2O und 30 bis 40% SO_3, außerdem W.; die Geschwindigkeit der Zers. verlangsamt sich. NAUMANN (*Ber.* **8**, 1630; *J. B.* 1875, 12). Durch Erhitzen von krist. Alaun mit 4 T. W. auf 170 bis 230° erhält man den Löwigit, vgl. S. 658. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **83**, 474; *J. B.* 1861, 1024). — Ueber Zers. des in seinem Kristallwasser geschmolzenen Alauns vgl. S. 659 u. 660.

	Berechnet von KRAUT.		THÉNARD u. THOMSON.	ROARD.	VAUQUELIN.
K_2O	94.3	9.93	9.86	10.02	10.40
Al_2O_3	103	10.85	11.09	12.53	10.50
$4SO_3$	320.3	33.73	32.85	26.04	30.52
$24H_2O$	432	45.49	46.20	51.41	48.58
$K_2SO_4,Al_2(SO_4)_3,24H_2O$	949.6	100.00	100.00	100.00	100.00

Auch LÖWE (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 247) fand 12.42% Al_2O_3.

δ) *Mit Wasserstoffperoxyd.* — Der Alaun besitzt die Fähigkeit, mit H_2O_2 zu kristallisieren. WILLSTÄTTER (*Ber.* **36**, (1903) 1828).

E. *Ammoniumkaliumaluminiumsulfat.* — Gemischte Kalium- und Ammoniumalaune erhält man aus Lsgg. der Komponenten. Ihre Eigenschaften sind analog denjenigen der Komponenten. Aus Lsgg. gleicher Mol. erhält man Kristalle von D. 1.669, welche gleiche Mol. der beiden Alaune enthalten. Gef. 54.1% H_2O und $(NH_4)_2SO_4$, 25.3% an Al_2O_3 gebundenes SO_3; ber. 53.63 und 25.84%. SCHIFF (*Ann.* **107**, (1858) 81).

F. *Kaliumaluminiumselenat.* $K_2SeO_4,Al_2(SeO_4)_3,24H_2O$. *Selensäurealaun.* — Durch Sättigen von H_2SeO_4 mit $^1/_4$ Aeq. K_2CO_3 und $^3/_4$ Aeq. Aluminiumhydroxyd. — Oktaeder mit Würfelflächen und Andeutungen von Rhombendodekaederflächen. — D. 1.971, WEBER (*Pogg.* **108**, 615; *J. B.* 1859, 91). $D.^{20.5}$ 2.001, PETTERSSON (*Ber.* **9**, 1561; *J. B.* 1876, 18). — Bläht sich beim Erhitzen auf, vor dem Glühen entweicht, gleichzeitig mit den letzten Anteilen des W., ein Teil des SeO_3 als solches, ein Teil nach Spaltung in SeO_2 und Sauerstoff. Leichter l. in W. als gewöhnlicher Alaun. WEBER. — Ueber diese Verb. s. auch WOHLWILL (*Ann.* **114**, 169; *J. B.* 1860, 87); v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* **39**, 837; *J. B.* 1860, 89); FABRE (*Compt. rend.* **105**, (1887) 114).

		WEBER.
K_2O	8.30	7.64
Al_2O_3	9.03	9.05
$4SeO_3$	44.72	44.79
$24H_2O$	37.95	
$K_2SeO_4,Al_2(SeO_4)_3,24H_2O$	100.00	

G. *Kaliumaluminiumsulfatselenat.* — Die Verbb. $K_2SeO_4,Al_2(SO_4)_3,24H_2O$ und $K_2SO_4,Al_2(SeO_4)_3,24H_2O$ entstehen aus den Lsgg. der Komponenten. Sie bilden klare, wasserhelle Oktaeder. v. GERICHTEN (*Ann.* **168**, (1873) 222).

Als Lsgg. gleicher Mol. Selensäurealaun und Schwefelsäurealaun zur Kristallisation gebracht wurden, zeigten zwei verschiedene Anschüsse die Eigenschaften a) und b); als Lsgg. von 3 Mol. Selensäurealaun und 1 Mol. Schwefelsäurealaun zur Kristallisation gebracht wurden, zeigten drei Anschüsse die Eigenschaften c), d) und e).

	a)	b)	c)	d)	e)
Dichte	1.77	1.825	1.900	1.910	1.921
bei Temp.	15.5°	14.2°	16°	17.6°	13.8°
% SO_3	31.33	23.82	13.48	11.42	9.49

PetTersson (*Ber.* 9, 1676; *J. B.* 1876, 18). — Wird in den Aluminiumalaunen S durch Se ersetzt, so vergrößert sich das Mol.-Vol. für jedes eintretende Selenatom um 6.6. Diese Regel gilt für die Alaune des NH_4, K, Rb sowie des Cs. Pettersson.

		v. Gerichten.			v. Gerichten.
K_2O	9.45	9.87	K_2O	8.63	
Al_2O_3	10.31	9.84	Al_2O_3	9.42	8.96
$3SO_3$	24.09	23.81	SO_3	7.33	7.85
SeO_3	12.78	12.95	$3SeO_3$	35.03	34.64
$24H_2O$	43.37	43.41	$24H_2O$	39.59	39.71
$K_2SeO_4,Al_2(SO_4)_3,24H_2O$	100.00	99.88	$K_2SO_4,Al_2(SeO_4)_3,24H_2O$	100.00	

H. *Kaliumaluminiumfluorid.* a) $2KFl,AlFl_3$. — 1. Man fällt eine wss. Lsg. von $AlFl_3$ mit einer unzureichenden Menge von KFl. — 2. Man digeriert Aluminiumhydroxyd mit wss. $KHFl_2$. Die ersten Mengen des Hydroxyds lösen sich auf, auf Zusatz weiterer Mengen entsteht $2KFl,AlFl_3$, während KFl in Lsg. bleibt, nach: $6KHFl_2 + Al_2O_3 = 2(2KFl,AlFl_3) + 2KFl + 3H_2O$; kocht man den gallertartigen Nd. mit der überstehenden Fl., so entsteht die Verb. b). Bei einem Ueberschuß an Aluminiumhydroxyd bildet sich beim Eindampfen der Fl. unter Freiwerden von KOH eine basische Doppelverbindung. — Gallertartig, nach dem Trocknen pulvrig; zersetzt sich in Ggw. von Wasserdampf beim Glühen. Sd. H_2SO_4, mit dem gleichen Vol. W. verd., entwickelt HFl, worauf man mittels NH_3 aus der Lsg. kalium- und fluorfreies Aluminiumhydroxyd ausfällen kann. Berzelius (*Pogg.* 1, 43; 4, (1825) 130; *Lehrb.* 3. Aufl. 4, 324). — Swl. in wss. Säuren, noch weniger in Wasser. Gay-Lussac u. Thénard.

	Berechnet von Kraut.		Berzelius.
2K	78.25	38.98	40.46
Al	27.5	13.69	14.32
5Fl	95.0	43.33	
$2KFl,AlFl_3$	200.75	100.00	

b) $3KFl,AlFl_3$. α) *Wasserfrei.* — $AlCl_3$ bildet beim Schmelzen mit überschüssigem KFl eine klare, leichtflüssige Schmelze, welcher W. KCl und KFl entzieht, während $3KFl,AlFl_3$ zurückbleibt. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, (1856) 450).

β) *Wasserhaltig.* — Eine Lsg. von Alaun gibt nur mit einem Ueberschuß von KFl einen bleibenden Nd. Berzelius. — 1. Man tropft in eine wss. Lsg. von KFl nur soviel $AlFl_3$, daß noch ein Ueberschuß von KFl verbleibt. Berzelius. — 2. Man kocht Aluminiumhydroxyd mit KFl. Schuch (*Ann.* 126, 108; *J. B.* 1863, 193). — Aeußere Eigenschaften und Verhalten wie dasjenige von a). Berzelius. Bildet, wenn durch Vermischen sehr verd. Lsgg. der Komponenten dargestellt, einen gelatinösen, weißen, nicht durchsichtigen Nd. der Zus. $3KFl,AlFl_3$, $3.5H_2O$. Baud (*Ann. Chim. Phys.* [8] 1, (1904) 66; *Compt. rend.* 135, (1902) 1337). — 100 g W. lösen bei 16° 0.385 g dieses Nd. Lösungswärme: —20.32 Kal.; Bildungswärme: 18.81 Kal. Baud.

J. *Kaliumaluminiumchlorid.* a) $KCl,AlCl_3$. — 1. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten. — 2. Durch Erhitzen der Verbb. von $AlCl_3$ mit PCl_5 und SCl_2 mit KCl. Weber (*Pogg.* 107, (1859) 375). — 3. Bei der Zers. von $AlCl_3$ mittels K entsteht außer Al eine geschmolzene Mischung von KCl und $AlCl_3$. Wöhler. — 4. Bei der Darst. von $AlCl_3$ aus Cl, Kohle und Al_2O_3 destillieren bei gleichzeitiger Anwesenheit von K_2O nach dem Fortgehen des $AlCl_3$ farblose Tropfen von $KCl,AlCl_3$, die zu einer weißen, durchscheinenden, kristallinischen M. erstarren. Sie zerfließen langsam an der

Luft und lösen sich in W. unter Wärmeentwicklung. DEGEN (*Ann.* **18**, (1836) 332). — Lösungswärme bei 15°: 60.22 Kal.; Bildungswärme: $KCl + AlCl_3 = KCl,AlCl_3$ + 13.19 Kal. BAUD (*Compt. rend.* **133**, (1901) 869; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 46).

	Berechnet von KRAUT.	DEGEN.
K	18.76	19.84
Al	13.19	14.67
Cl	68.05	
$KCl,AlCl_3$	100.00	

DEGEN berechnet keine Prozentzahlen, sondern gibt nur die gefundenen Gewichte. EPHR.

b) $1.5KCl,AlCl_3$. — Erhitzt man $AlCl_3$ mit KCl auf 500°, so besitzt die Schmelze, wenn ein Ueberschuß von KCl angewandt war, die Zus. $1.5KCl,AlCl_3$, während der Ueberschuß des KCl ungeschmolzen bleibt. — Lösungswärme bei 15°: 7.64 Kal.; Bildungswärme: 1.5KCl(fest) + $AlCl_3$(fest) = 1.5KCl, $AlCl_3$(fest) + 15.26 Kal. BAUD (*Compt. rend.* **133**, (1901) 869; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 48).

c) $3KCl,AlCl_3$, — Durch Zusammenschmelzen von $KCl,AlCl_3$ mit ber. Mengen von KCl im Platintiegel. — Bildungswärme: 18.318 Kal.: Lösungswärme bei 15°: 46.652 Kal. BAUD.

K. *Kaliumaluminiumbromid.* $KBr,AlBr_3$. — Durch Zusammenschmelzen der Komponenten im geschlossenen Rohr. WEBER (*Pogg.* **103**, (1858) 267).

		WEBER.	
K	10.14	10.92	10.03
Al	7.08	7.70	7.55
Br	82.78	82.67	83.12
$KBr,AlBr_3$	100.00	101.29	100.70

L. *Kaliumaluminiumjodid.* KJ,AlJ_3. — Gepulvertes KJ vereinigt sich im zugeschmolzenen Rohr mit dampfförmigem AlJ_3 zu einer wachsglänzenden, durchscheinend kristallinischen M., die leicht schmilzt, sehr schwer verdampft und durch starkes Erhitzen nicht zerlegt wird. Löst sich in W. unter starker Erwärmung. WEBER (*Pogg.* **101**, 469; *J. B.* **1857**, 154).

		WEBER.
K	6.81	5.76
Al	4.77	5.28
J	88.42	88.59
KJ,AlJ_3	100.00	99.61

M. *Kaliumaluminiumorthophosphat.* — Bildet sich beim Erhitzen eines innigen Gemisches von 1 T. $AlPO_4$ und 25 T. K_2SO_4 auf 800 bis 1000°; bei höherer Temp. würde Al_2O_3 entstehen. — Die mit W. ausgelaugte M. hinterläßt kleine, weiße, durchsichtige prismatische Nadeln, stark doppelbrechend und von völlig einheitlichem Aussehen. Trotzdem ist ihre Zus. stets eine wechselnde, z. B. wurden Proben analysiert, welche 10.10% K_2O, 35.34% Al_2O_3 und 54.56% P_2O_5 enthielten, während andere einen Gehalt von 14.63% K_2O, 39.05% Al_2O_3 und 46.32% P_2O_5 aufwiesen. GRANDEAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 207).

a) $K_2O,3Al_2O_3,3P_2O_5,19H_2O$. — Vielleicht aufzufassen als $Al(OH)_3,KH_2Al_2(PO_4)_3,7H_2O$. — Findet sich natürlich in Algerien. CARNOT (*Compt. rend.* **121**, (1895) 152), sowie bei Cotrone, Prov. Salerno, unter einem Guanolager, CASORIA (*Ann. R. Scuola di Agricoltura di Portici* **1904**, 6/9). CASORIA hatte dem Mineral eine unrichtige Formel erteilt; die Identifizierung mit dem Mineral von CARNOT erfolgte durch ZAMBONINI (*Z. Kryst.* **42**, 87; *C.-B.* **1906**, I, 1759). — Weißes Pulver, fühlt sich fettig an, unl. in W. und Essigsäure, ll. in HCl, HNO_3 oder Ammoniumcitratlösung. CASORIA. — Die Analyse von CASORIA ergab 8.04% K_2O, 0.02% Na_2O, 0.61% NH_3, 22.89% Al_2O_3, 1.17% Fe_2O_3, 37.10% P_2O_5, 0.36% SiO_2, 7.87% H_2O bei 100° und 21.29% Glühverlust.

b) $3K_2O,Al_2O_3,3P_2O_5$. — Man löst in einer Schmelze von $Na_4P_2O_7$ oder von Na_3PO_4, vorteilhaft bei Ggw. von KCl, entweder Al_2O_3 oder auch $AlPO_4$. Man läßt dann sehr langsam erkalten und zieht mit W. aus.

Schöne, durchsichtige Blätter, wahrscheinlich monoklin; Achsenwinkel etwa 100°. D^{20}. 2.3. OUVRARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 336).

		OUVRARD.	
K_2O	30.88	30.18	30.29
Al_2O_3	22.34	22.71	22.52
P_2O_5	46.64	46.51	46.57
$3K_2O,Al_2O_3,3P_2O_5$	100.00	100.00	100.00

N. *Kaliumaluminiumpyrophosphat.* $K_2O,Al_2O_3,2P_2O_5$. — Man löst Al_2O_3 in geschmolzenem KPO_3, läßt langsam erkalten und zieht mit W. aus. Monokline Prismen, $D.^{20}$. 2.8. Unl. in Säuren. OUVRARD.

		OUVRARD.	
K_2O	19.71	19.27	19.24
Al_2O_3	21.22	21.24	21.45
P_2O_5	59.07	59.42	59.36
$K_2O,Al_2O_3,2P_2O_5$	100.00	99.93	100.05

O. *Kaliumaluminiumkarbonat.* — Das durch überschüssiges K_2CO_3 gefällte Aluminiumhydroxyd enthält K_2CO_3, welches sich durch Auswaschen nicht entfernen läßt. BERZELIUS. — Löst man Aluminiumhydroxyd in einer konz. sd. Lsg. von K_2CO_3, so fällt beim Erkalten ein Teil des Hydroxydes unverändert wieder aus, der Rest ist durch HCl und Ammoniumkarbonat fällbar. MAGNUS (*Pogg.* **21**, (1831) 58).

a) $K_2O,Al_2O_3,2CO_2$. — 1. Man läßt in eine Lsg. von $NaHCO_3$ (oder $KHCO_3$) eine solche von $KAlO_2$ bis zur völligen Zers. einfließen. — 2. Man leitet in eine Lsg. von $NaHCO_3$ einen Strom von CO_2 und läßt dann $KAlO_2$ einfließen, doch so, daß stets ein Ueberschuß von CO_2 vorhanden ist. Das sich nach: $2KAlO_2 + 2NaHCO_3 = K_2O,Al_2O_3,2CO_2 + 2NaOH$ bildende NaOH wird durch das CO_2 sofort wieder in $NaHCO_3$ verwandelt, dient also als Ueberträger. — Nach 1) dargestellt schlecht auswaschbar und nach dem Trocknen eine hornartige M. bildend. Nach 2) dagegen in W. unl. weiße kreideähnliche M., welche bei 90° getrocknet noch 5 Mol. H_2O enthält. In Säuren leicht löslich. LÖWIG (*D. R.-P.* 19784 (1882); *Ber.* **15**, (1882) 2641).

b) $3K_2O,2Al_2O_3,5CO_2$. — Fügt man tropfenweise eine Lsg. von K_2CO_3 zu einer solchen von Kaliumaluminat, so bewirkt jeder Tropfen eine milchige Trübung, die beim Umschütteln verschwindet. Bei Zufügung weiterer Mengen bleibt dieselbe jedoch bestehen. DITTE (*Compt. rend.* **116**, (1893) 386).

P. *Kaliumaluminiumoxalat.* — Durch Lösen von 1 T. Aluminiumhydroxyd in 5 T. wss. KHC_2O_4 und Abdampfen erhält man eine gummiartige M., die in W. ll. ist und an der Luft nicht feucht wird. WENZEL.

a) $K_2O,Al_2O_3,4C_2O_3,7.5H_2O$. — Darst., Eigenschaften und Konstitution wie bei der Ammoniumverbindung, vgl. S. 652. — Verliert bei 90 bis 100° 1.4 Mol. H_2O, hält bei 120° noch 2 Mol. H_2O zurück, zersetzt sich bei 130°. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 192).

			ROSENHEIM.
K_2O	94	15.24	15.28
Al_2O_3	102	16.54	16.71
$4C_2O_3$	288	46.66	46.89
$7.5H_2O$	135	21.56	21.12
$K_2O,Al_2O_3,4C_2O_3,7.5H_2O$	619	100.00	100.00

b) $2K_2O,Al_2O_3,4C_2O_3,3H_2O$. — Darst. und Eigenschaften analog dem entsprechenden Ammoniumsalz, vgl. S. 652. Rhombische Säulen. — Die Konstitution wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß beim Erhitzen bis 130° nur ²/₃ des Gesamtwassers entweichen; bei höherem Erhitzen zersetzt sich der Rückstand. ROSENHEIM.

			ROSENHEIM.
$2K_2O$	188	29.74	29.48
Al_2O_3	102	16.13	15.97
$4C_2O_3$	288	45.56	45.48
$3H_2O$	54	8.50	9.07
$2K_2O,Al_2O_3,4C_2O_3,3H_2O$	632	99.93	100.00

c) $2.5K_2O,Al_2O_3,5C_2O_3,5H_2O$. (Wahrscheinlich $(OH).Al_2 \equiv (CO_2.CO_2K)_5,2H_2O$.) — 20 g KHC_2O_4 werden unter sehr starkem Sieden in einer Platinschale mit $Al(OH)_3$ gesättigt, die Lsg. bei Ggw. von überschüssigem $Al(OH)_3$ auf freier Flamme stark konzentriert, durch einen Heißwassertrichter filtriert und sofort bis zur B. einer Kristallhaut eingeengt. Beim Erkalten scheiden sich sofort reichliche Mengen rhombischer Säulen ab, die schnell von der Mutterlauge zu befreien sind. — Verwittert bald. Zersetzt sich beim Lösen in W. unter B. von $Al(OH)_3$ und $Al \equiv (CO_2.CO_2K)_3$, daher nur bei großem Ueberschuß von $Al(OH)_3$ beständig. Gibt mit Erdalkalichloriden Fällungen, welche Al enthalten. Verliert bei 100 bis 110° das Kristallwasser, während das Konstitutionswasser erst von 130° ab entweicht. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 184).

			ROSENHEIM.
$2.5K_2O$	235	29.86	29.79
Al_2O_3	102	12.95	12.77
$5C_2O_3$	360	45.74	45.79
$5H_2O$	90	11.45	11.60
$2.5K_2O,Al_2O_3,5C_2O_3,5H_2O$	787	100.00	99.95

d) $3K_2O,Al_2O_3,6C_2O_3,5H_2O$. — Aufzufassen als $Al \equiv (CO_2,CO_2K)_3,5H_2O$. Ganz analog der entsprechenden Ammoniumaluminiumverbindung, vgl. S. 652. Das W. entweicht bei 80 bis 90° bereits vollständig. ROSENHEIM.

			ROSENHEIM.
$3K_2O$	282	31.11	31.01
Al_2O_3	102	11.26	11.17
$6C_2O_3$	432	47.68	47.40
$5H_2O$	90	9.94	10.42
$3K_2O,Al_2O_3,6C_2O_3,5H_2O$	906	99.99	100.00

Q. *Kaliumaluminiumtartrat.* a) *Basisches.* — Eine wss. Lsg. von $K_2H_4C_4O_6$ (auch von $KNaH_4C_4O_6$) löst in der Wärme erhebliche Mengen von $Al(OH)_3$, ohne daß alkal. Rk. eintritt. THÉNARD (*Ann. Chim.* **38**, (1801) 30). Auf Zusatz von A. scheiden sich Oeltropfen ab, welche sich zu einer öligen Schicht vereinigen; löst man diese Schicht in W. und verdunstet, so erhält man eine gummiartige Masse. WERTHER (*J. prakt. Chem.* **32**, (1844) 385).

b) *Normales.* $Al(KH_4C_4O_6)_3,0.5H_2O$. — Eine wss. Lsg. von $KH_5C_4O_6$ gibt beim Auflösen von Aluminiumhydroxyd eine amorphe, durch Alkali nicht fällbare Masse. THÉNARD. Die wss. Lsg. von D. 1.477 ist linksdrehend, wird aber mit fortschreitender Verdünnung immer stärker rechtsdrehend. BIOT. — Aus ber. Mengen von $Al(OH)_3$ und $KH_5C_4O_6$. Mehrfach aus heißem W. umzukristallisieren. Drehungsvermögen und Löslichkeit sollen verschieden sein, je nachdem man natürliches oder künstliches $KH_5C_4O_6$ anwendet, nämlich im ersteren Falle $[\alpha]_D = 26°40'$ und 1 T. der Verb. in 15 T. sd. W., im letzteren $[\alpha]_D = 23°20'$ und 1 T. in 25 T. sd. Wasser. BAUDRAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 565).

		BAUDRAN.	
Al_2O_3	9.16	8.53	9.00
$K_6H_{24}C_{24}O_{33}$	89.74	90.19	89.94
H_2O	1.10	1.19	1.00
$Al(KH_4C_4O_6)_3,0.5H_2O$	100.00	99.91	99.94

c) *Saures.* — Kocht man 1 T. $KH_5C_4O_6$ mit 4 T. H_2O, so erfolgt erst auf Zusatz von 0.5 T. Alaun vollständige Lsg.; beim Erkalten bildet sich ein geringer Nd., welcher $KH_5C_4O_6$ und Alaun enthält; die abfiltrierte, stark saure Fl. liefert beim Abdampfen eine weiße, an der Luft klebrig werdende in W. sll. Salzmasse. A. VOGEL.

R. *Kaliumaluminiumrhodanid.* $K_3Al(SCN)_6,4H_2O$. — Durch Einw. von HSCN auf frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd und Zusatz von KSCN erhält man eine Lsg., welche nach dem Einengen zur Sirupdicke kristallisiert. Die Verb. leitet sich von einer komplexen S. ab. — Andere Salze dieser S. entstehen in gleicher Weise, sind aber nicht näher beschrieben. ROSENHEIM u. COHN (*Ber.* **33**, (1900) 1114).

	Berechnet.	ROSENHEIM u. COHN. Gefunden.
K	20.74	21.09
Al	4.78	4.94
S	34.05	34.42

Aluminium und Rubidium.

A. *Rubidiumaluminiumsulfat.* $Rb_2SO_4,Al_2(SO_4)_3,24H_2O$. *Rubidiumalaun.* — Große glänzende Kristalle des regulären Systems, dem Kaliumalaun gleichend. Beobachtete Formen: {111}, {100}, {110}. Luftbeständig. KIRCHHOFF u. BUNSEN (*Pogg.* **113**, (1861) 351). — D.[20] 1.890; D. des entwässerten Alauns 2.797. PETTERSSON (*Ber.* **9**, (1876) 1563). Wärmeausdehnung und D. bei verschiedenen Tempp. nach SPRING (*Ber.* **17**, 408; *J. B.* **1884**, 65):

Temp.:		0	10	20	30	40	50°
D.:	I.	1.8705	1.8697	1.8688	1.8681	1.8673	1.8668
	II.	1.8852	1.8851	1.8850	1.8849	1.8843	1.8830
Volumen:	I.	1.000000	1.000440	1.000897	1.001327	1.001700	1.001981
	II.	1.000000	1.000025	1.000063	1.000[illegible]3	1.000442	1.001118

I. war vorher auf 60 bis 70° erwärmt worden; bei II. war dies nicht geschehen. Vgl. beim Kaliumalaun, S. 659. — Schmp. 99°. TILDEN (*J. Chem. Soc.* **45**, 266; *J. B.* **1884**, 178). — Schmilzt im Röhrchen bei 205° zu einer zähen, klaren Fl., welche bei höherem Erhitzen sofort zu sieden beginnt und unter Aufblähen wasserfreien Alaun gibt. Läßt man die Schmelze erstarren noch ehe sie W. verliert, so wird sie nicht wieder kristallinisch, sondern bleibt klebrig. ERDMANN (*Arch. Pharm.* **232**, (1894) 17). — 100 T. W. lösen bei 17° 2.27 T. Rubidiumalaun, h. W. löst sehr reichlich. REDTENBACHER (*J. prakt. Chem.* **94**, 442; *J. B.* **1865**, 704). Vgl. auch GODEFFROY (*Ann.* **181**, (1876) 176), sowie Bd. II, I, S. 193. Im Liter W. lösen sich bei 25° 18.1 g wasserfreies bzw. 31.5 T. wasserhaltiges Salz. LOCKE (*Am. Chem. J.* **26**, 166; *C.-B.* **1901**, II, 756).

B. *Rubidiumaluminiumselenat.* $Rb_2SeO_4,Al_2(SeO_4)_3,24H_2O$. — Oktaeder. D.[18] 2.137. PETTERSSON. Leichter l. in W. als die Alaune des K, Na und NH_4. FABRE (*Compt. rend.* **105**, (1887) 114). — Vgl. a. S. 664 unter G).

Aluminium und Cäsium.

A. *Cäsiumaluminiumsulfat.* $Cs_2SO_4,Al_2(SO_4)_3,24H_2O$. *Cäsiumalaun.* — In Form und anderen Eigenschaften dem Kaliumalaun gleichend. KIRCHHOFF u. BUNSEN. D.[19] 1.998. PETTERSSON. Wärmeausdehnung und D. bei verschiedenen Tempp. nach SPRING (*Ber.* **17**, 408; *J. B.* **1884**, 65):

Temp.:	0	10	20	30	40	50	60	70°
D.:	1.9852	1.9850	1.9849	1.9848	1.9833	1.9800	1.9767	1.9737
Volumen:	1.000000	1.000048	1.000097	1.000145	1.000945	1.002577	1.004189	1.005800

Verhält sich bei starkem Druck wie Kaliumalaun, S. 659. SPRING. — Schmp. 105 bis 106°. TILDEN (*J. Chem. Soc.* **45**, 266; *J. B.* **1884**, 178); 120.5°, ERDMANN (*Arch. Pharm.* **232** (1894) 18). — 100 T. W. von 17° lösen 0.619 T. Cäsiumalaun. REDTENBACHER. Bei 25° löst 1 l W. 4.7 g wasserfreien bzw. 7.6 g wasser-

haltigen Alaun. LOCKE (*Am. Chem. J.* 26, 166; *C.-B.* **1901**, II, 756). Vgl. außerdem GODEFFROY (*Ann.* **181**, (1876) 176), sowie Bd. II, 1, S. 193.

B. *Cäsiumaluminiumselenat.* $Cs_2SeO_4,Al_2(SeO_4)_3,24H_2O$. — Oktaeder; D. 2.224. PETTERSSON. Leichter löslich in W. als die Alaune des K, Na und NH_4. FABRE. — Vgl. a. S. 664 unter G).

Aluminium und Lithium.

A. *Lithiumaluminat.* a) $LiAlO_2$. — Man schmilzt Li_2SO_4 lange mit der Verb. $Li_2O,Al_2O_3,2SiO_2$ und laugt die löslichen Teile aus. Auch durch Schmelzen von LiCl oder Li_2SO_4 mit $Al(OH)_3$ oder $NaAlO_2$. Nur im ersteren Falle kristallinisch; weißes, sandiges Pulver, aus doppelbrechenden Körnchen bestehend, die jedoch bei der Darst. bereits zum Teil geschmolzen sind. WEYBERG (*C.-B. f. Miner. u. Geol.* **1906**, 645; *C.-B.* **1906**, II, 1659).

b) $LiH(AlO_2)_2$. *α*) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Durch zweiwöchentliches Stehenlassen der Verb. *β*) im Vakuum über H_2SO_4 bei Sommertemperatur. ALLEN u. ROGERS (*Am. Chem. J.* **24**, (1900) 309).

	Berechnet.	ALLEN u. ROGERS. Gefunden.
Al_2O_3	56.72	56.57
H_2O	34.96	35.33

β) *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — Man löst 4 g LiOH in 75 ccm H_2O, kocht zur Entfernung von Karbonat eine oder zwei Minuten lang mit etwas $Ca(OH)_2$ und filtriert schnell in ein Gefäß von 250 ccm Inhalt. Nun setzt man einige g Al in kleinen Stücken hinzu, verschließt mit einem Bunsenventil, filtriert, sobald die Umsetzung beendet ist, wäscht einige Male mit k. W., dann mit A., schließlich mit Ae. aus und trocknet schnell in der Sonne oder über $CaCl_2$. — Leichtes, weißes, körniges Pulver; u. Mk. warzenförmige Kristallklumpen. Gegen W. beständiger als das Kalium- und Natriumaluminat; von k. W. kaum, von h. W. allmählich zersetzlich. Wl. in k. W., doch zeigt die Fl., aus welcher es ausfällt, Uebersättigungserscheinungen. — Ein Lithiumaluminat anderer Zus. ließ sich auf nassem Wege nicht darstellen. ALLEN u. ROGERS.

		ALLEN u. ROGERS.		
Li_2O	6.93	6.98	7.04	6.38
Al_2O_3	47.27	46.91	47.23	47.47
H_2O	45.80	46.11	45.73	46.15
$LiH(AlO_2)_2,5H_2O$	100.00	100.00	100.00	100.00

B. *Lithiumaluminiumsulfat* (?). — KRALOVANSZKY (*Schw.* **54**, (1828) 349) will einen Lithiumalaun erhalten haben; RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1848**, 385; *J. B.* **1847** u. **1848**, 394), gelang die Darst. eines solchen nicht. — Die Untersuchung des Systems Li_2SO_4 - $Al_2(SO_4)_3$ - H_2O bei 30° ergab folgende Resultate:

Zusammensetzung in Gew. %										
der Lsg.	% Li_2SO_4:	25.1	21.93	16.10	13.24	13.63	11.73	6.75	3.44	0
	% $Al_2(SO_4)_3$:	0	5.34	14.89	21.71	20.76	22.08	24.34	26.12	28
des Rückst.	% Li_2SO_4:			63.70	61.24	14.72	6.92	3.77		
	% $Al_2(SO_4)_3$:			4.02	7.22	31.17	33.54	37.06		

Bei der Zus. 13.63 % Li_2SO_4, 20.76 % $Al_2(SO_4)_3$ ist feste Phase Li_2SO_4,H_2O und $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$; bei höherem Gehalt an Li_2SO_4 ist nur dieses, bei niederem nur $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ feste Phase. Ein Lithiumalaun existiert daher bei 30° nicht, jedoch ist es nicht ausgeschlossen, daß derselbe bei niedrigeren Tempp. auftreten kann. SCHREINEMAKERS u. DE WAAL (*Chemisch Weekblad* **3**, 539; *C.-B.* **1906**, II, 1166).

C. *Lithiumaluminiumfluorid.* — Unl. in Wasser. BERZELIUS.

D. *Lithiumaluminiumphosphat.* — Der *Amblygonit* besteht wesentlich aus wasserfreiem Lithiumaluminiumphosphat, worin Na und K das Li, und Fl den O teilweise ersetzt. Trikline Kristalle. D. 3.09. — Der gleichfalls trikline *Montebrasit* enthält bis 4.75% W., welches beim Glühen entweicht, kein Na und K, sonst aber dieselben Bestandteile wie Amblygonit. D. 3.02. — Ueber diese Mineralien vgl. Dana (*Syst.* 6. Aufl. S. 781). — Fällt man eine gesättigte Lsg. von Aluminiumphosphat in wss. KOH mit einem Lithiumsalz, so erhält man Lithiumaluminiumphosphat, Berzelius, welches nach Watts die Zus. $Li_3PO_4,AlPO_4$,aq besitzen soll.

Aluminium und Natrium.

Uebersicht: A. Natrium-Aluminium, S. 671. — B. Natriumaluminat, S. 671. — C. Natriumaluminiumsulfat, S. 672. — D. Natriumaluminiumselenat, S. 674. — E. Natriumaluminiumfluorid, S. 674. — F. Natriumaluminiumsulfatfluorid, S. 674. — G. Natriumaluminiumchlorid, S. 676. — H. Natriumaluminiumorthophosphat, S. 676. — J. Natriumaluminiumpyrophosphat, S. 677. — K. Natriumaluminiumborat, S. 677. — L. Natriumaluminiumkarbonat, S. 677. — M. Natriumaluminiumacetat, S. 678. — N. Natriumaluminiumoxalat, S. 678.

A. *Natrium-Aluminium.* — Beim Abkühlen der gut durchgerührten Mischung von geschmolzenem Al und Na findet man stets Haltepunkte bei den Schmpp. der beiden Metalle, unabhängig von deren Menge. Die beiden Metalle lösen sich daher so wenig ineinander, daß der Betrag dieser Löslichkeit sich nicht angeben läßt. Nur wenn man während des Abkühlens stetig rührte, so schloß das Al, wohl mechanisch, Na ein, womit sich wohl die Angabe von Debray (*Compt. rend.* **43**, 925; *J. B.* **1856**, 342) erklärt, daß Al, welches 1 bis 2% Na enthält, k. W. zersetzt. Mathewson (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 192). Heycock u. Neville hatten bereits beobachtet, daß der Schmp. des Na durch Al nicht beeinflußt wird.

B. *Natriumaluminat.* a) *Allgemeines.* — Al_2O_3 vereinigt sich mit 3, 1.5 oder 1 Mol. Na_2O. Tissier (*Compt. rend.* **48**, (1849) 627). In W. suspendiertes $Al(OH)_3$ wird durch Zusatz von NaOH vollkommen gelöst, wenn auf ein Mol. des ersteren 1 Mol. des letzteren eingetragen ist, und zwar unabhängig von der Verdünnung. Prescott (*Chem. N.* **42**, 29; *J. B.* **1880**, 287). Nach Herz (*Z. anorg. Chem.* **25**, 155; *C.-B.* **1900**, II, 709) löst sich frisch gefälltes $Al(OH)_3$ in der Tat nur zu der Verb. $MAlO_2$ auf; stellt man jedoch das Hydroxyd durch Schütteln mit NH_3 und nachheriges Trocknen dar, so erhält man Aluminate anderer Zus., z. B. bei Zimmertemperatur solche der Formel M_3AlO_3. In verd. Lsg. dargestelltes Aluminat besitzt die Formel $NaAlO_2$, da es mit $Al_2(SO_4)_3$ unter Fällung von 8 Mol. $Al(OH)_3$ reagiert, was nur nach $Al_2(SO_4)_3 + 6NaAlO_2 + 12H_2O = 3Na_2SO_4 + 8Al(OH)_3$ seine Erklärung findet, nicht aber mit der Annahme einer Formel Na_3AlO_3 vereinbar ist. In konzentrierteren Lsgg. ist dagegen wahrscheinlich ein anderes Aluminat vorhanden. Maxwell-Lyte (*Chem. N.* **51**, 109, 201; *J. B.* **1885**, 477). Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1861) 333; *Compt. rend.* **54**, 324; *J. B.* **1862**, 138) erhielt aus wss. NaOH und überschüssigem Aluminiumhydroxyd eine Lsg., welche auf 46.1 Na_2O 53.9 Al_2O_3 enthielt; ber. für $3Na_2O$, Al_2O_3 47.49% Na_2O, 52.51% Al_2O_3. Auch durch Eindampfen von Bauxit mit wss. NaOH oder durch Glühen von Bauxit mit Soda, bis der Rückstand mit Säuren kein CO_2 mehr entwickelt, und Auslaugen, erhält man mit Al_2O_3 gesättigte Lsgg., welche beim Einengen dichtes, natriumhaltiges Aluminiumhydroxyd absetzen. Deville. — Ueber die Zus. der Lsg. von Al in wss. NaOH vgl. c). — Die Lsg. der Schmelze gleicher Mol. Na_2O und Al_2O_3 zers. sich unter Abscheidung eines Hydrates $Al_2O_3,3H_2O$, bis sie die Zus. 6:1 angenommen hat. Die Lsg. einer Schmelze von 2 Mol. Na_2O und 1 Mol. Al_2O_3 zersetzt sich in W. nicht von selbst, sondern nur, wenn etwas CO_2 eingeleitet wird oder wenn etwas auf diese Weise gewonnenes Hydroxyd eingetragen wird (vgl. auch $Al(OH)_3$, S. 596). Bayer (*Chem. Ztg.* **12**, 1209; *C.-B.* **1888**, 1377). Die gleichen Beobachtungen machte auch Ditte (*Compt. rend.* **116**, 183, 386; *J. B.* **1893**, 527 f); vgl. auch Glaesner (*Chem. Ind.* **25**, 186; *C.-B.* **1902**, II, 1182). — Vor dem Lötrohr nimmt Al_2O_3 unter Aufschwellen Na_2CO_3 auf, ohne dabei zu schmelzen; der Ueberschuß des Na_2CO_3 zieht in die Kohle ein. Berzelius.

b) $3Na_2O,Al_2O_3$. — Vgl. auch bei a). — Kocht man Kryolith mit Kalk und Wasser oder glüht man ihn mit Kreide und zieht dann mit W. aus, so enthält die Lsg. Na_2O und Al_2O_3 im Verhältnis 3 : 1. Der beim Abdampfen hinterbleibende Rückstand kristallisiert nicht, ist schwer schmelzbar und weniger stark alkal. als NaOH. Ll. in k. und sd. Wasser. Säuren fällen aus der Lsg. Aluminiumhydroxyd; H_3BO_3 oder Bikarbonate fällen gleichfalls, doch löst sich die Fällung im Ueberschuß des Fällungsmittels nicht wieder auf. CO_2 fällt natriumhaltiges Aluminiumhydroxyd, vgl. unten; $Ca(OH)_2$ gibt Calciumaluminat und NaOH, $CaSO_4$ zersetzt bei anhaltendem Kochen. Durch Zusatz von A. wird Aluminiumhydroxyd ausgefällt, während NaOH in Lsg. bleibt. Fe und Kohle zersetzen beim Glühen nicht, $CaCO_3$ und $Ca_3(PO_4)_2$ reagieren mit der Lsg. nicht, welche auch Fette nicht zu verseifen vermag [? Ephr.]. Tissier (*Compt. rend.* **43**, 102; *J. B.* **1859**, 144).

c) Na_2O, Al_2O_3. α) *Wasserfrei.* — Glüht man Al_2O_3 mit überschüssigem Na_2CO_3, Schaffgotsch (*Pogg.* **43**, (1838) 117), oder mit der äquivalenten Menge dieser Verb., Mallard (*Ann. Chim. Phys.* [4] 28, (1873) 105), so entweicht (sowohl über dem Bunsenbrenner, wie auf dem Gebläse, Mallard) 1 Mol. CO_2. Gef. 43.97 % Verlust auf 100 T. Al_2O_3, Schaffgotsch; mit Berücksichtigung des unter gleichen Umständen verdampfenden Na_2CO_3 42.6 bzw. 42.02 %, Mallard; ber. 42.71 %. — Behandelt man ein mit W. zu Stücken geformtes Gemenge von NaCl und Al_2O_3 mit Wasserdampf, der auf Rotglut überhitzt ist, so entweicht HCl, während Natriumaluminat zurückbleibt. Grüneberg u. Vorster (*Ber.* **9**, (1876) 642). — Weiß, von muscheligem Bruch, leicht schmelzbar. Löst sich leicht und vollständig in k. W.; überzieht sich an der Luft mit Na_2CO_3. Schaffgotsch. — Bildungswärme: $Na_2O + Al_2O_3$ (amorph) $= 2NaAlO_2 + 40.00$ Kal.; desgl. wenn Al_2O_3 krist.: 30.00 Kal. Mixter (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, 125; *C.-B.* **1908**, II, 1670).

β) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Vgl. auch bei a). — Kocht man Natronlauge mit überschüssigem Al, so geht auf 1 Mol. NaOH ein At. Al in Lsg. Der beim Verdampfen dieser Lsg. hinterbleibende Rückstand ist gummiartig; Cavazzi (*Gazz. chim. ital.* **15**, 202; *J. B.* **1885**, 477); vgl. auch Bogussky u. Zaljesky (*Chem. Ztg.* **14**, 146; *C.-B.* **1890**, I, 576). Behandelt man diesen Sirup andauernd mit absol. A., auch in der Siedehitze, so wird er fest und kann zu Pulver zerrieben werden. Auch wenn ursprünglich ein Ueberschuß von NaOH angewandt worden war, enthält das so dargestellte Prod. auf 1 Mol. Al_2O_3 nur 1 Mol. Na_2O. Allen u. Rogers (*Am. Chem. J.* **24**, (1900) 307).

		Allen u. Rogers.	
Na_2O	26.25	26.08	28.86 (Diff.)
Al_2O_3	43.26	44.46	41.75
H_2O	30.49	29.46	29.39
$Na_2O,Al_2O_3 2H_2O$	100.00	100.00	100.00

C. *Natriumaluminiumsulfat.* a) *Basisches.* — Aus einem Gemisch von Na_2SO_4 und überschüssigem $Al_2(SO_4)_3$ in W. scheidet sich beim Erhitzen auf 190° eine dem Alunit (vgl. S. 657) entsprechende Natriumverbindung aus. Mitscherlich.

b) *Normales.* $Na_2SO_4,Al_2(SO_4)_3$. α) *Mit 12 Mol.* H_2O. — Natürlich als schneeweiße, schuppige M. auf der westindischen Insel St.-Barthelemy von Cleve gefunden. Enthält 45.64 % SO_3, 14.50 % Al_2O_3, 9.25 % Na_2O 31.11 % H_2O; ber. 45.68 % SO_3, 14.63 % Al_2O_3, 8.85 % Na_2O, 30.84 % H_2O. Cleve (*Svensk. Vet. Akad. Handl.* **9**, Nr. 12, 31).

β) *Mit 22 Mol.* H_2O (?). — Natürlich als *Mendozit*, Thomson, Shepard (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **16**, 203; *Dana's Syst.* 6. Aufl. S. 952).

γ) *Mit 23 Mol.* H_2O. — Durch Ueberschichten einer konz. Lsg. mit A. erhielt Soret (*Arch. phys. nat.* [3] **11**, (1884) 62) bei 8° bis 12° nur ein einziges Mal Kristalle, welche an der Luft ziemlich beständig waren. D. 1.730.

	Krist.		Sobet.	
Na_2O	6.90	7.09	7.22	7.06
Al_2O_3	11.46	11.20	11.40	11.61
SO_3	35.60	35.65		35.52
H_2O	46.04	46.06		45.81 (Diff.)
$Na_2SO_4,Al_2(SO_4)_3,23H_2O$	100.00	100.00		100.00

δ) *Mit* 24 *Mol.* H_2O. — Kristallisiert aus der Mutterlauge des Kaliumalauns, wenn dieselbe NaCl enthält. Wellner (*Gilb.* 70, (1822) 185). Man läßt die wss. Mischung von Na_2SO_4 und $Al_2(SO_4)_3$ freiwillig verdunsten. Zellner (*Schw.* 18, (1816) 344). Kristallisiert aus Lsgg., die bis zur D. 1.30 eingeengt sind; bei stärkerer Konzentration erhält man eine amorphe M., die sich erst allmählich in Kristalle verwandelt. Spence (*Chem. N.* 22, 181; *C.-B.* **1870**, 725). Ueber die fabrikmäßige Darst. vgl. u. a. Bergeron (*Bull. soc. chim.* [2] 25, (1876) 573); Beatson (*Ber.* 9, (1876) 641). — Zur technischen Bereitung verfährt man am besten folgendermaßen: Eine Lsg., welche im Liter 675 g krist. Aluminiumsulfat enthält wird bei 50° bis 60° so lange mit einer Lsg. von Na_2SO_4, welche 146 g wasserfreies Salz im Liter enthält, versetzt, bis die D. der Fl. 1.35 beträgt; dies Gemisch läßt man durch Abkühlen kristallisieren, vermeidet jedoch Tempp. unterhalb 15°, bei welchen Glaubersalz entstehen würde. Augé (*D. R.-P.* 50323 (1889); *J. B.* **1890**, 2687). Auch kann man die Lsg. bis zur D. 1.40 konzentrieren, worauf sie beim Abkühlen zu einem Teige erstarrt; dieser wird dann auf geneigten Bleiplatten ausgebreitet, wobei die Mutterlauge abläuft. Augé (*D. R.-P.* 52836 (1889); *J. B.* **1890**, 2688; *D. R.-P.* 53570 (1889); *J. B.* **1891**, 2635). — Einen nicht verwitternden Alaun erhält man dadurch, daß man für Neutralität der kristallisierenden Lsg. sorgt. Die auf 40° bis 50° Bé. eingedampfte Lsg. bildet beim Abkühlen eine amorphe M., welche sich in einigen Tagen in nicht verwitternde Kristalle umwandelt. Dumont (*D. R.-P.* 141670 (1901); *C.-B.* **1903**, I, 1243). Noch besser kristallisiert der Alaun, wenn man die Lsg. nicht nur neutral, sondern durch Verwendung von etwas basischem Aluminiumsulfat sogar alkalisch hält: man kann dann die Magmabildung vollständig vermeiden und direkt aus der Lsg. nicht verwitternde Kristalle erhalten. Bock (*D. R.-P.* 178236 (1905); *C.-B.* **1906**, II, 1745).

Gegenüber Ostwald, der in seinem Lehrbuch die Existenz des Natriumalauns bestreitet, stellt Wadmore (*Proc. Chem. Soc.* 21, 150; *C.-B.* **1905**, II, 18) fest, daß man aus ber. Mengen der Komponenten Oktaeder vom Aussehen des Kaliumalauns und der Zus. Na_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3,24H_2O$ erhält. Aus h. konz. Lsg. entsteht anfangs eine teigige oder ölige M., welche langsam in kristallisierte Form übergeht.

Reguläre Oktaeder, vom Aussehen des Kaliumalauns. Wellner; Zellner. D. 1.567, Buignet; 1.60, Ure (*Schw.* 36, (1822), 183); 1.641, Schiff; D.[18] 1.691, Pettersson. Leicht zerreiblich. Ure. — Schmp. 61°, Tilden (*J. Chem. Soc.* 45, 266; *J. B.* **1884**, 178). — Verwittert nur an trockener Luft, Graham; die Kristalle werden bei 40° bis 50° trübe und verlieren W. ohne zu zerfallen. Zellner. Effloresziert bei gewöhnlicher Temp. nicht, verliert bei 50° etwa die Hälfte seines W., wird erst bei höherer Temp. wasserfrei. Wadmore. Aus der Dampfspannung des Kristallwassers schließt Müller-Erzbach (*Z. physik. Chem.* 2, 539; *Ber.* 21, 2222; *J. B.* **1888**, 336), daß 12 Mol. Kristallwasser fester gebunden sind als die zwölf übrigen. Bei Rotglut entweicht das W. vollständig, der Rückstand ist noch völlig in W. löslich. Ure. — Die kristallisierte Verb. löst sich in 2.14 T. W. von 13°, Zellner; die bei 10° gesättigte Lsg. enthält auf 100 T. W. 4.0 T. der wasserfreien Verb., Mulder; bei 16° lösen 100 T. W. 51 T. Alaun, Augé (*Compt. rend.* **110**, 1139; *J. B.* **1890**, 530); bei 10.6° lösen sich in 100 T. W. 107.11 T. des Alauns. Wadmore. Löst sich in der gleichen Menge sd. W., diese Lsg. erstarrt beim Erkalten zu einer schmierigen, undeutlich kristallisierten Masse. Zellner. Eine solche M. wird mit der Zeit wieder kristallinisch und zwar um so schneller, je tiefer die Temp. ist; oberhalb 28° erfolgt die Umwandlung nur sehr langsam. Aus der gesättigten Lsg. scheidet sich in der Nähe des Gefrierpunktes auch Glaubersalz ab. Augé. — Die bei 15.5° gesättigte Lsg., welche auf 100 T. W. 110 T. des Alauns enthält, besitzt D. 1.296. Ure. — Unl. in absol. Alkohol. Zellner. — Spez. Leitfähigkeit $\times 10^8$ in Siemens-

einheiten einer Lsg. von 1.76 % bei 15°: 83; einer solchen von 15.50 % bei 15°: 355. Svenson (*Wied. Ann. Beibl.* **2**, 46; *J. B.* **1878**, 143). — Gasförmige HCl ist auf die entwässerte Verb. ohne Einwirkung. J. W. Thomas (*J. Chem. Soc.* **33**, 367; *Chem. N.* **37**, 246; *J. B.* **1878**, 215). — Bei gleichzeitiger Sättigung an Alaun und Na_2SO_4 enthält die Lsg. bei 10° 4.1 T. wasserfreien Alaun und 8.8 T. Na_2SO_4 auf 100 T. Wasser. Mulder (*Scheikund. Verhandel., Rotterdam* **1864**, 196). — Ein Doppelsalz mit Kaliumalaun nach einfachen Verhältnissen ist nicht darstellbar; es entsteht nur eine Reihe von isomorphen Mischungen, in welchen der Kaliumalaun infolge seiner geringeren Löslichkeit stärker vertreten ist als in der Lsg., aus welcher die Mischung kristallisierte. Venable (*Chem. N.* **40**, 198; *J. B.* **1879**, 78).

	Berechnet von Soret.	Wellner.	Ure.	Zellner.
Na_2O	6.76	6.29	6.48	6.67
Al_2O_3	11.24	10.19	10.75	11.00
$4SO_3$	34.89	35.10	34.00	34.32
$24H_2O$	47.11	48.22	49.00	48.01
$Na_2SO_4,Al_2(SO_4)_3,24H_2O$	100.00	99.80	100.23	100.00

Graham fand 47.47 % H_2O.

D. *Natriumaluminiumselenat.* $Na_2SeO_4,Al_2(SeO_4)_3,24H_2O$. — Dieser Alaun kristallisiert nur aus konz. Lsgg., auch bei Anwendung von überschüssigem $Al_2(SeO_4)_3$ neben größeren Mengen von Na_2SeO_4. — Stets kleine Kristalle, reguläre Oktaeder, fast stets mit Würfel und Rhombendodekaeder. Verwittert oberflächlich an der Luft; ll. in k. Wasser. Wohlwill (*Ann.* **114**, 191; *J. B.* **1860**, 87). — D. 2.072; das Mol.-Vol. ist kleiner als dasjenige des entsprechenden Sulfatalauns, während sonst das umgekehrte Verhältnis stattfindet. Pettersson (*Ber.* **9**, (1876) 1561). — Ueber diese Verb. vgl. auch Fabre (*Compt. rend.* **105**, (1887) 114).

E. *Natriumaluminiumfluorid.* a) $1.5NaFl,AlFl_3$. — Natürlich als *Chiolith.* Tetragonal, oder körnig-kristallinische, weiße, durchscheinende Massen. D. 2.72, Hermann (*J. prakt. Chem.* **37**, (1846) 188), 2.87, Rammelsberg (*Pogg.* **74**, (1848) 315); Härte 4. Vgl. Dana's Syst. 6. Aufl., S. 168.

b) $2NaFl,AlFl_3$. — Natürlich als *Chodneffit*, ähnlich dem Chiolith, vgl. Dana, S. 168. D. 2.70, v. Wörth, 3.00, Rammelsberg. — Schmilzt man Kryolith mit NaCl und zieht die Schmelze mit W. aus, so hinterbleiben Kristalle, welche 14.56 % Al enthalten, während die Formel $2NaFl,AlFl_3$ 16.32 % erfordert. Röder (*Kryst. Fluorverbb., Göttingen* **1863**).

c) $3NaFl,AlFl_3$. *Wasserfrei und wasserhaltig.* — Natürlich als *Kryolith.* — 1. Man fügt zu einer wss. Lsg. von $NaHFl_2$ so lange Aluminiumhydroxyd, bis die saure Rk. verschwindet. Berzelius (*Pogg.* **1**, (1824) 41). Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, (1857) 82) übersättigt ein Gemenge von 1 T. Aluminiumhydroxyd und 3 T. Na_2CO_3 mit HFl, trocknet und glüht die Masse. Auch durch Zusatz von NaCl wird aus der Lsg. von Aluminiumhydroxyd in überschüssiger HFl die Verb. c) gefällt. Soc. anon. d'Alum. (*Ber.* **6**, (1873) 1479). — 2. Durch Zusammenschmelzen von NaFl mit $AlFl_3$. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1861) 333). — 3. Man versetzt die sehr verd. Lsg. von NaFl mit einer ebensolchen von $AlFl_3$. Enthält, so dargestellt, 3.5 Mol. H_2O. Baud (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1337; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 65). — 4. Bildet sich beim Zusammenbringen von Aluminiumhydroxyd mit NaFl nach: $12NaFl + 2Al_2O_3 = 2(3NaFl,AlFl_3) + 3Na_2O,Al_2O_3$. Shuch (*Dissert. Göttingen* **1862**; *Ann.* **126**, 108; *J. B.* **1863**, 193) Diese Rk. verläuft nicht quantitativ. Ueber das Gleichgewicht zwischen NaFl und Aluminiumhydroxyd vgl. Christensen (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, 161; *J. B.* **1887**, 498). — 5. Man schmilzt $AlCl_3$ oder Natriumaluminiumchlorid mit NaFl. Deville. — 6. Kryolith ballt sich beim Kochen mit wss. NaOH von 30° Bé oder mehr zusammen, zersetzt sich leicht und gibt eine Lsg. von Natriumaluminat, welche geringe Mengen von NaFl enthält, während die Hauptmenge des gebildeten NaFl als Kristallpulver ausfällt, nach: $2(3NaFl,AlFl_3) + 12NaOH = 12NaFl + 3Na_2O,Al_2O_3 + 6H_2O$. Kocht man das Reaktionsprodukt mit W., bis Lsg. eingetreten ist, und leitet CO_2 ein, so fällt Natriumaluminiumfluorid in Form eines Pulvers aus, welchem man etwa beigemengtes Aluminiumhydroxyd durch Essigsäure entziehen kann. Schuch. — 7. Man behandelt Kaolin mit H_2SiFl_6 und vermischt

die so erhaltene Lsg. von $AlFl_3$ mit NaFl. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1861) 333).

Nach 3) dargestellt gelatinöser, durchsichtiger und infolgedessen schwer bemerkbarer Nd., ähnlich dem K_2SiFl_6. Bildungswärme dieses Prod. mit 3.5 Mol. H_2O: 13.11 Kal.; Lösungswärme: —12.94 Kal. BAUD. — Nach anderen Methoden [wohl wasserfrei] weißes Pulver, ähnlich der Magnesia alba. Der Kryolith ist glasglänzend, meist durchscheinend, in derben Massen, seltener in monoklinen Kristallen von fast würfelförmiger Gestalt. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9662 : 1 : 1.3883. $\beta = 90^\circ 11'$. Kristalle mit würfelähnlichem Habitus der Kombination c{001}, m{110}; untergeordnet v{101}, k{$\bar{1}$01}, r{011}, p{111}, a{100}, u. a. (001) : (011) = *54°14'; (110) : (1$\bar{1}$0) = *88°2'; (001) : (110) = *89°52'; (001) : (101) = 55°2$^1/_6$'; (001) : ($\bar{1}$01) = 55°17'; (001) : (111) = 63°18'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 76°45'. Zwillingsbildung nach m. Vollkommen spaltbar nach c, deutlich nach m. KRENNER (*Ref. Z. Kryst.* **10**, (1883) 201). GROTH (*Chem. Kryst.* I, **1906**, 418). — Nach 3) dargestellt lösen sich bei 16° in 100 g W. 0.352 g. BAUD. — Schmilzt noch unterhalb Glühhitze und liefert beim Erstarren eine trübe, glasige Masse. BERZELIUS. Bei längerem Schmelzen an der Luft, SMITHSON, über dem Gebläse oder im Wasserdampfe, SCHUCH, entweichen HFl und NaFl, die M. wird undurchsichtig, unschmelzbar und hinterläßt Al_2O_3, welches z. T. kristallisiert ist; auf Kohle vor dem Knallgasgebläse hinterbleibt geschmolzenes Al_2O_3. SCHUCH. Geschmolzener Kryolith, besonders auf Zusatz von NaCl (und anderen Halogeniden) leitet den elektrischen Strom, wobei Al abgeschieden wird. Vgl. S. 569. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, (1857) 82). Br ist bei der Schmelztemperatur des Pb ohne Einw. PFAUNDLER (*Ber. Wien. Akad.* **46**, (2) 258; *J. B.* **1862**, 90). — HCl zersetzt bei Rotglut nicht. DEVILLE. — Glüht man gepulverten Kryolith mit $^1/_3$ T. NH_4Cl, so entsteht NH_4Fl, welches verdampft, und ein Rückstand, welcher leichter schmilzt als Kryolith, da $^1/_3$ des in ihm enthaltenden NaFl in NaCl verwandelt ist. WÖHLER (*Ann.* **97**, (1856) 267). — Konz. H_2SO_4 entwickelt beim Erhitzen HFl, BERZELIUS; auch wenn man auf 1 Mol. Kryolith nur 1.5 Mol. H_2SO_4 anwendet, wird nicht nur das NaFl zersetzt, sondern es werden auch erhebliche Mengen des $AlFl_3$ angegriffen. Beim Kochen mit wss. $Al_2(SO_4)_3$ tritt keine Zers. ein. WÖHLER (*Ann.* **99**, (1856) 256). — Durch Mg wird aus schmelzendem Kryolith Al ausgeschieden. BEKETOFF (*Z. Chem.* **1865**, 376; *J. B.* **1865**, 161). Ueber die Zers. durch Na vgl. S. 565f. — Ueber das Erstarrungsdiagramm von Gemischen von Kryolith mit NaFl bzw. mit $AlFl_3$ vgl. NACKEN (*C.-B. f. Miner. u. Geol.* **1908**, 38; *C.-B.* **1908**, I, 883). — Kochen mit $Mg(OH)_2$ ist ohne Einwirkung. TISSIER (*Compt. rend.* **56**, 848; *J. B.* **1863**, 158). — Zersetzt sich beim Kochen mit wss. NaOH, vgl. oben, aus der Lsg. kristallisiert NaFl beim Verdunsten über konz. H_2SO_4, während Natriumaluminat in Lsg. bleibt; nach dem Verdünnen mit W. wird durch CO_2 Natriumaluminiumfluorid gefällt. SCHUCH. — Kalkmilch zersetzt beim Kochen völlig nach: $2(3NaFl,AlFl_3) + 6Ca(OH)_2 = 6CaFl_2 + 3Na_2O,Al_2O_3 + 6H_2O$. H. ROSE (*Pogg.* **96**, (1855) 157). Das gleiche Resultat hatten SCHUCH sowie SAUERWEIN (*Mitt. Hannov. Gewerbever.* **1862**, 170; *J. B.* **1862**, 666); dagegen entsteht nach TISSIER (*Compt. rend.* **48**, 628; *J. B.* **1859**, 144) beim Kochen mit der „theoretischen" Menge $Ca(OH)_2$ ein aus NaFl, $CaFl_2$, Natrium- und Calciumaluminat bestehendes Gemenge, während bei einem geringen Ueberschuß von Kalk $CaFl_2$, NaOH, Natrium- und Calciumaluminat gebildet wird, und bei Anwendung größerer Mengen von $Ca(OH)_2$ sämtliches Al_2O_3 an CaO gebunden ausfällt, so daß nur NaOH in Lsg. bleibt, nach: $2(3NaFl,AlFl_3) + 9Ca(OH)_2 = 6NaOH + 3CaO,Al_2O_3 + 6CaFl_2 + 6H_2O$. — Ueber die Zers. beim Glühen mit $CaCO_3$ vgl. Bd. II, 1, S. 432. — Bei 20 Minuten langem Schmelzen von 2.5 T. $CaSO_4$ mit 1 T. Kryolith erfolgt Umsetzung nach: $2(3NaFl,AlFl_3) + 3CaSO_4 = 3Na_2SO_4 + 3CaFl_2 + 2AlFl_3$, so daß nachher durch Auslaugen mit W. Glaubersalz gewonnen werden kann. BAUER (*D. R.-P.* 52636 (1889); *Ber.* **23**, (1890) 715). — Beim Kochen mit überschüssigem Natriumsilikat wird der Kryolith undurchsichtig weiß, scheidet Aluminiumsilikat als unl. Pulver ab, während NaFl und überschüssiges Natriumsilikat in Lsg. bleiben; die Zers. gelingt jedoch schwierig vollständig. SCHUCH. — Ueber die Zers. mit NaOH und Na_3PO_4 vgl. Bd. II, 1, S. 414.

	Berechnet von Kraut.		Berzelius.	Schuch.	Deville.
3Na	69.15	32.82	32.93	34.9	31.70
Al	27.5	13.06	13.00	13.0	12.75
6Fl	114	54.12	54.07	53.1	55.55
3NaFl,AlFl$_3$	210.65	100.00	100.00	100.0	100.00

Der Kryolith ist frei von K, enthält jedoch Spuren von P_2O_5 und V_2O_5. Deville (*Instit.* 1859, 143; *J. B.* 1859, 145).

F. *Natriumaluminiumsulfatfluorid.* — Man läßt eine Mischung von 5 T. NaFl, 13 T. $Al_2(SO_4)_3$ und 3 T. Na_2CO_3 im Flammofen sintern. Das Reaktionsprodukt läßt sich durch W. nicht in seine Komponenten zerlegen. Strakosch & Co. u. C. O. Weber (*D. R.-P.* 37079 (1885); *Ber.* **20**, (1887) (Ref.) 29; *J. B.* 1887, 2560).

G. *Natriumaluminiumchlorid.* a) NaCl,$AlCl_3$. — Man leitet dampfförmiges $AlCl_3$ über erhitztes NaCl. Wöhler. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **43**, (1855) 27). — Man leitet Cl über ein erhitztes Gemenge von Al_2O_3 und Kohle, welches sich in einem Glasrohr befindet, und leitet die entstehenden Dämpfe über ein Schiffchen mit NaCl, welches sich an einer weniger hoch erhitzten Stelle des Rohres befindet. H. Rose (*Pogg.* **96**, (1855) 157). — Auch durch Zusammenschmelzen der beiden Komponenten. Bunsen (*Pogg.* **92**, (1854) 648). — Zur Darst. von Al (vgl. S. 568f.) geeignetes Natriumaluminiumchlorid erhält man durch Erhitzen von gepulvertem Bauxit und Soda im Flammofen, Ausziehen des entstandenen Natriumaluminats mit W., Fällen von Aluminiumhydroxyd mittels CO_2, Trocknen desselben und Erhitzen im Gemisch mit Kohle und NaCl in Thonretorten auf Weißglut unter Einleiten von Chlorgas. Das entstehende Natriumaluminiumchlorid destilliert ab. Wurtz (*Hofmann's Bericht* 1, 657). — Dullo (*Bull. soc. chim.* [2] 5, 472; *J. B.* 1866, 841) leitet Cl über ein Gemenge von NaCl, Kohle und Thon, bis die B. von $SiCl_4$ beginnt, was erst eintritt, wenn sämtliches Al_2O_3 in Natriumaluminiumchlorid verwandelt ist.

Schmp. weit unterhalb 200°, Bunsen, gegen 185°. Deville. — Bildungswärme: $AlCl_3$ (fest) + NaCl (fest) = NaCl,$AlCl_3$ (fest) + 5.95 Kal. Lösungswärme bei 15°: 70.71 Kal. Baud (*Compt. rend.* **133**, (1901) 869; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 46). — Leitet man die dampfförmige Verb. bei starker Glühhitze über Fe, so entsteht $FeCl_2$ und eine Legierung von Al und Eisen. Deville. — B, As, Sb, Sn, Zn, Hg, $(CN)_2$, sowie die Amalgame des Zn, Sn und Sb reduzieren die Verb. zu Aluminium. Basset (*Dingl.* **173**, 359; *Wagners Jahresber.* 1864, 20). Vgl. Darst. des Al. Beim Erhitzen mit $KHSO_4$ treten SO_2Cl_2 und freies Cl auf. Deville. Ueber die elektrolytische Zers. vgl. S. 568f. — Löst sich in W. unter Erhitzung; beim Eindampfen der Lsg. kristallisiert NaCl für sich aus. Wöhler. — Die elektrische Leitfähigkeit in 1 bis 1$^1/_2$n.-Lsg. ist um etwa 13 % verschieden von der Summe derjenigen der Komponenten; in verd. Lsg. wird dieser Unterschied jedoch sehr klein. Jones u. Ota (*Am. Chem. J.* 22, 5; *C.-B.* 1899, II, 353).

		Deville.
Na	11.9	12.0
Al	14.5	14.5
4Cl	73.6	73.5
NaCl,AlCl$_3$	100.0	100.0

b) 1.5NaCl,$AlCl_3$. — Wird dargestellt wie die entsprechende Kaliumverbindung (vgl. S. 666). — Bildungswärme 7.64 Kal.; Lösungswärme bei 15°: 68.48 Kal. Baud (*Compt. rend.* **133**, (1901) 869; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 48).

c) 3NaCl,$AlCl_3$. — Durch Zusammenschmelzen ber. Mengen von NaCl, $AlCl_3$ und NaCl. — Bildungswärme: 9.76 Kal.; Lösungswärme bei 15°: 64.86 Kal. Baud.

H. *Natriumaluminiumorthophosphat.* $3Na_2O,2Al_2O_3,3P_2O_5$. — Man sättigt eine Schmelze von $Na_4P_2O_7$ bei heller Rotglut mit Al_2O_3, läßt langsam

abkühlen und zieht mit W. aus. — Dünne, glimmerähnliche, glänzende, durchsichtige Blättchen. D.[20] 2.1. Löslich in HNO_3. OUVRARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 338).

		OUVRARD.	
Na_2O	22.79	22.54	22.26
Al_2O_3	24.99	24.68	24.81
P_2O_5	52.12	52.34	51.86
$3Na_2O,2Al_2O_3,3P_2O_5$	100.00	99.56	98.93

J. *Natriumaluminiumpyrophosphat.* — Der aus Salzen des Al durch Zusatz von $Na_4P_2O_7$ gefällte Nd. löst sich in einem Ueberschuß von $Na_4P_2O_7$; diese Lsg. trübt sich beim Einengen unter Abscheidung eines Teiles des gelösten Aluminiumpyrophosphats. PERSOZ (*Ann.* **65**, 170; *J. B.* **1847** u. **1848**, 353).

a) $4Na_2O,2Al_2O_3,5P_2O_5,30H_2O$. — Kristallisiert aus der Lsg. von $Al_4(P_2O_7)_3$ in $Na_4P_2O_7$. Swl. warzenförmige Aggregate, aus mikroskopischen Prismen bestehend. PAHL (*Bull. soc. chim.* [2] **22**, (1874) 122).

b) $Na_2O,Al_2O_3,2P_2O_5$. — Man löst in geschmolzenem $(NH_4)NaHPO_4$ bis zur Sättigung Al_2O_3, erhitzt auf Rotglut, läßt langsam abkühlen, wobei man einige Zeit auf dunkler Rotglut erhält, und zieht die Schmelze mit W. oder verd. HCl aus. Bildet sich nur schwierig. — Durchsichtige (rhombische, OUVRARD) Prismen, unl. in Säuren, schmelzbar zu einem klaren Glase, welches undurchsichtig erstarrt. WALLROTH (*Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 319). D.[20] 2.7. OUVRARD.

	Berechnet.	WALLROTH. Gefunden.
Al_2O_3	22.94	21.19
P_2O_5	63.25	61.37

Mit Phosphorsalz liefert Al_2O_3 in jedem Verhältnis ein auch in der Kälte klares Glas, überschüssiges Al_2O_3 bleibt ungelöst und wird durchscheinend. BERZELIUS. Korund löst sich träge in Phosphorsalz.

K. *Natriumaluminiumborat.* — 1. T. Al_2O_3 schmilzt mit 2 T. $Na_2B_4O_7$ zu einem hellgrauen, vollkommen durchsichtigen Glase. MORVEAU. — Vor dem Lötrohr löst sich Al_2O_3 (auch Korund) in Borax langsam zu einem auch nach dem Erkalten klaren Glase; bei Anwendung von überschüssigem Al_2O_3 ist das Glas auch in der Hitze trübe und seine Oberfläche wird beim Erkalten kristallinisch. BERZELIUS.

L. *Natriumaluminiumkarbonat.* — Fällt man die fabrikmäßig aus Kryolith oder Bauxit dargestellten Lsgg. von Natriumaluminat mit CO_2, so erhält man feinkörnige Ndd., die erst nach langem Auskochen mit W. das Na_2CO_3 völlig verlieren, wobei gallertartiges Aluminiumhydroxyd zurückbleibt. Sie enthalten wechselnde Mengen von Na_2CO_3 (gef. 45 % Al_2O_3, 20 % Na_2CO_3, 35 % H_2O). BLEY (*J. prakt. Chem.* **39**, (1846) 22). STROMEYER (*Privatmitt. an* GMELIN) fand 59.20 % Al_2O_3, 2.6 % SiO_2, 8.48 % Na_2CO_3, 29.72 % H_2O. Vgl. auch SCHWARZ (*Dingl.* **166**, 283; *J. B.* **1862**, 666). — Rührt man natürliches Eisenaluminiumphosphat mit W., $Ca(OH)_2$ und Na_2CO_3 zu einem Brei an, sodaß das Filtrat desselben kein Fe, Ca und H_3PO_4 enthält und leitet in dieses Filtrat CO_2, so erhält man einen Nd., der sich nach völligem Entfernen des auswaschbaren Na ziemlich schnell absetzt. Derselbe erhält mehr CO_2, als er enthalten könnte, wenn sämtliches darin vorhandene Na auf $NaHCO_3$ berechnet würde. DAY (*Am. Chem. J.* **19**, 707; *J. B.* **1897**, 811).

a) $2Na_2O,Al_2O_3,3CO_2,23H_2O$. — Man fällt sd. Alaunlösung mit überschüssigem Natriumsesquikarbonat und erhält die Mischung einige Zeit im Kochen. Flockiger, nach dem Trocknen pulveriger Nd., löslich in k. verd. Säuren. BLEY.

Lufttrocken.	Berechnet von KRAUT.		BLEY.
$2Na_2O$	124.2	12.46	12.36
$3Al_2O_3$	309	30.99	30.85
$3CO_2$	132	13.24	13.50
$24H_2O$	432	43.31	
$2Na_2O,Al_2O_3,3CO_2,24H_2O$	997.2	100.00	

Bei einer zweiten Analyse fand BLEY 36.24 % Al_2O_3, 22.63 % CO_2.

b) $Na_2O,Al_2O_3,2CO_2$. — Analog der entsprechenden Kaliumverbindung, vgl. S. 667. LÖWIG.

M. *Natriumaluminiumacetat.* $CH_3CO_2Na,2Al(OH)_2CH_3CO_2$. — Man läßt eine 25 %ige Lsg. des basischen Aluminiumacetats mit der ber. Menge CH_3CO_2Na kristallisieren. — Kristallisiert gut. Die Lsg. ist unbegrenzt lange haltbar. ATHENSTÄDT (*D. R.-P.* 94851 (1896); *C.-B.* 1898, I, 540).

N. *Natriumaluminiumoxalat.* — a) Man behandelt wss. $NaHC_2O_4$ mit überschüssigem Aluminiumhydroxyd, filtriert die Lsg. und verdunstet sie langsam. Besonders beim Ueberschichten mit A. erhält man dünne Blätter, welche bei 100° leicht das Kristallwasser abgeben und beim Glühen ein Gemenge von Al_2O_3 und Na_2CO_3 zurücklassen. Sie enthalten 22.26 % Na_2O, 12.20 % Al_2O_3, 13.00 % H_2O und 52.10 % C_2O_3. BUSSY (*Ann.* 29, (1839) 312).

b) $3Na_2O,Al_2O_3,6C_2O_3,9.5H_2O$. — Konstitution, Darst. und Eigenschaften analog der entsprechenden Ammoniumaluminiumverbindung., S. 652. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* 11, (1896) 192).

			ROSENHEIM.
$3Na_2O$	186	20.88	20.75
Al_2O_3	102	11.44	11.47
$6C_2O_3$	432	48.48	48.72
$9.5H_2O$	171	19.20	
$3Na_2O,Al_2O_3,6C_2O_3,9.5H_2O$	891	100.00	

c) $2.5Na_2O,Al_2O_3,5C_2O_3,8H_2O$. — Konstitution, Darst. und Eigenschaften analog der entsprechenden Kaliumverbindung., vgl. S. 668. — Derbe, körnige, offenbar rhombische Kristalle; verwittert schnell. ROSENHEIM.

			ROSENHEIM.
$2.5Na_2O$	155	20.36	20.29
Al_2O_3	102	13.40	13.22
$5C_2O_3$	360	47.30	47.03
$8H_2O$	144	18.94	
$2.5Na_2O,Al_2O_3,5C_2O_3,8H_2O$	761	100.00	

d) $2Na_2O,Al_2O_3,4C_2O_3$. α) *Mit* 6 *oder* 7 *Mol.* H_2O. — Darst. und Eigenschaften analog der entsprechenden Ammoniumverbindung., vgl. S. 653. Kleine Plättchen. ROSENHEIM.

	Darst. 1.		ROSENHEIM.		Darst. 2.		ROSENHEIM.
$2Na_2O$	124	19.93	20.24	$2Na_2O$	124	19.37	19.54
Al_2O_3	102	16.39	16.11	Al_2O_3	102	15.94	15.90
$4C_2O_3$	288	46.30	46.09	$4C_2O_3$	288	45.00	44.83
$6H_2O$	108	17.38		$7H_2O$	126	19.09	
$2Na_2O,Al_2O_34C_2O_3,6H_2O$	622	100.00		$2Na_2O,Al_2O_3,4C_2O_3,7H_2O$	640	100.00	

β) *Mit* 10 *Mol.* H_2O. — Kocht man basisches Aluminiumsulfat (erhalten durch Fällen von Alaunlösung mittels Na_2CO_3) längere Zeit mit einer Lsg. von 1 Mol. Na_2CO_3 und 3 Mol. $H_2C_2O_4$, so kristallisieren aus der Lsg. nach Monaten, am besten bei D. 1.09, luftbeständige Kristalle. Swl. in W. unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd oder basischem Salz. LENSSEN u. LÖWENTHAL (*J. prakt. Chem.* 86, (1862) 314).

		LENSSEN u. LÖWENTHAL.
$2Na_2O$	17.85	17.42
Al_2O_3	14.75	15.14
$4C_2O_3$	41.48	41.40
$10H_2O$	45.92	
$2Na_2O,Al_2O_3,4C_2O_3,10H_2O$	100.00	

e) $Na_2O,Al_2O_3,4C_2O_3,10.5H_2O$. — Darst., Eigenschaften und Konstitution analog der entsprechenden Ammoniumverbindung. Verliert bei 100° 8.45, bei 130° 9.70 Mol. H_2O, zersetzt sich bei 140 bis 150°. ROSENHEIM.

			ROSENHEIM.
Na_2O	62	9.67	9.53
Al_2O_3	102	15.92	16.03
$4C_2O_3$	288	44.93	45.05
$10.5H_2O$	189	29.58	
$Na_2O,Al_2O_3,4C_2O_3,10.5H_2O$	641	100.00	

Aluminium und Baryum.

A. *Baryum-Aluminium.* — Legierungen von Ba und Al sind darstellbar nach dem Verfahren von Jüngst u. Mewes zur Darst. von Calciumaluminiumlegierungen; vgl. S. 686. — Eine Legierung mit 60 % Ba erhält man nach dem Goldschmidt'schen Verfahren unter Anwendung von BaO_2 und Aluminium. Stansfield (*Mem. and. Proc. Manchester Literary and Phil. Soc.* **46**, I, No. 4; *C.-B.* **1902**, I, 247). — Schmilzt man $BaCl_2$ in einem Kohletiegel mit Al, so schwimmt letzteres an der Oberfläche, ohne Reduktion zu bewirken; ein Gemenge von $BaCl_2$ und BaO liefert jedoch beim Zusammenschmelzen mit Al einen Regulus, welcher 24 bis 33 % Ba enthält. Diese Legierung ist dunkler als Al, kristallinisch, auf Bruchflächen gelblich; sie wird durch W. leicht zersetzt, ohne dem W. alkal. Rk. zu erteilen. Beketoff (*Bull. soc. chim.* [1] **1**, 22; *J. B.* **1859**, 131). Nach Beobachtungen von Beckmann (*J. prakt. Chem.* [2] **26**, (1882) 396) verläuft letztere Rk. nicht in der von Beketoff angegebenen Weise, sondern ebenso wie die Einw. von $Ba(OH)_2$ auf Al (vgl. S. 580).

B. *Baryumaluminat.* a) $3BaO,Al_2O_3$. *Mit* 7.5 *bis* 11 *Mol.* H_2O. — Man löst ein Mol. $2BaO,Al_2O_3$ und 16 Mol. $Ba(OH)_2$ in 30 T. sd. W. und verdampft auf freier Flamme, bis das Gewicht der Flüssigkeit demjenigen der angewandten trockenen Salze fast gleich ist, worauf man das noch flüssige abgießt und die ausgeschiedene Kristallkruste mit h. W. wäscht. — Rundliche Wärzchen, undeutliche kristallinische, nicht durchscheinende, leicht zerreibliche Krusten oder weißes Pulver. Schmeckt stark ätzend. Wl. in k. W., löslich in 15 T. sd. Wasser. Der Wassergehalt variiert je nach der Erhitzungsweise bei der Darst.: beim Verdampfen im Oelbade ist er höher als beim Verdampfen auf freier Flamme. Die wss. Lsg. gibt beim Eindampfen $2BaO,Al_2O_3$ und $Ba(OH)_2$. — Erhitzt man die trockene Substanz, so verändert sie sich äußerlich nicht, nur beim Glühen sintert sie etwas. Nach dem Erhitzen auf 110° beträgt der Wassergehalt konstant 6.5 bis 7 Mol. Bei 150° sind noch sechs Mol. W. zugegen, bei 165° jedoch nur noch drei Mol. Selbst bei 225° werden noch fast zwei Mol. H_2O zurückgehalten. Beim Glühen wird die Substanz sehr schnell wasserfrei. — Beim Glühen im Luftstrom erfolgt keine Aufnahme von Sauerstoff. Im Strom von CO_2 werden zwei Mol. CO_2 absorbiert; durch Einleiten von CO_2 in die Lsg. entsteht ein aus mikroskopischen, meist stumpfen Nadeln bestehender Nd., welcher sämtliches Al_2O_3 und fast alles BaO enthält. Beckmann (*J. prakt. Chem.* [2] **26**, (1882) 413; auch *Ber.* **14**, (1881) 2151).

	Beckmann.			
	a) Mit 7.5 H_2O.		b) Mit 10 H_2O.	b) Mit $11H_2O$.
BaO	65.50	64.81	62.35	61.33
Al_2O_3	14.68	14.62	13.58	13.42
H_2O	19.82	20.57	24.07	25.25

a) über freiem Feuer, b) im Oelbade dargestellt.

b) $2BaO,Al_2O_3$. α) *Wasserfrei.* — Die zwölf Stunden lang im Segerofen bei voller Hitze gebrannte Mischung berechneter Mengen von BaO und Al_2O_3 läßt sich mit W. wie CaO löschen. Bei weiterem Zusatz von W. gibt sie einen schwer zu formenden Teig. Die Hydratisierung erfolgt nach $2BaO,Al_2O_3 + 4H_2O = Al_2O(OH)_4 + 2Ba(OH)_2$. Zulkowski (*Chem. Ind.* **24**, 369; *C.-B.* **1901**, II, 378).

β) *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — 1. Eine Lsg. von 30 bis 40 g $Ba(OH)_2,8H_2O$ in 75 ccm. h. W. wird in einem Gefäß von 250 ccm Inhalt mit Streifen von Al versetzt und über einer kleinen Flamme nach Aufsatz eines Bunsenventils der Rk. überlassen. Der Zusatz von Al ist ev. zu wiederholen. Das entstehende Prod. setzt sich hauptsächlich an dem Al und an den Glaswandungen an. Es ist mit k. W., dann mit A. auszuwaschen, da h. W. leicht zersetzt. Allen u. Rogers (*Am. Chem. J.* **24**, (1900) 311). — 2. Man übersättigt h. verd. Alaunlösung mit NH_3, wäscht die Hauptmenge der H_2SO_4 aus dem Nd. aus und versetzt ihn noch feucht mit etwas mehr

als der ber. Menge von wss. $Ba(OH)_2$. Darauf erhitzt man zum Sieden, filtriert heiß und dampft auf etwa das achtfache Vol. der in der Lsg. enthaltenen Salze ein. Hierbei kristallisieren zuerst einzelne, wasserhelle Kristalle, die später trübe werden und zu Drusen verwachsen. Mit h. W. zu waschen. — Triklin pinakoidal. a : b : c = 0.8545 : 1 : 0.9888; $\alpha = 99^\circ 20^1/_2$; $\beta = 91^\circ 52'$; $\gamma = 109^\circ 26^1/_2$. Nach b$\{010\}$ dicktafelige Kristalle, m$\{1\bar{1}0\}$, a$\{100\}$, n$\{\bar{1}40\}$, q$\{01\bar{1}\}$, c$\{001\}$, o$\{1\bar{2}1\}$, d$\{10\bar{2}\}$, r$\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$. (100) : (010) = *69°57'; (100) : (001) = *84°40'; (010) : (001) = *79°25'; $(0\bar{1}\bar{1})$: (010) = *48°40'; $(1\bar{1}0)$: $(0\bar{1}0)$ = *60°55'; $(\bar{1}10)$: (001) = 86°29'; $(0\bar{1}\bar{1})$: (100) = 78°15'; (101) : (100) = 39°51'; (102) : (100) = 58°12'. Fock (*Z. Kryst.* 7, (1883) 63). Groth (*Chem. Kryst.* II, 1908, 754). — Fast geschmacklos. Dekrepitiert bei schnellem Erhitzen, verliert bei allmählichem Erhitzen langsam das W., ohne seine Form zu ändern und hinterläßt schließlich einen lockeren Rückstand, der auf dem Gebläse nicht geschmolzen werden kann. Bei 125° ist noch kein Wasserverlust zu bemerken, bei 155° gehen zwei Mol. H_2O fort, das dritte und vierte Mol. entweichen allmählich bei Steigerung der Temp. auf 180°, doch ist das vierte Mol. erst bei 300° vollständig entfernbar. Das letzte Mol. wird selbst bei mäßiger Rotglut noch teilweise zurückgehalten. — Wl. in k. W.; in der Hitze löst die 20-fache Menge W. vollständig, jedoch sehr langsam; die 30-fache Menge W. löst merklich schneller. Die Lsg. ist anfangs trübe und klärt sich unter Abscheidung einer geringen Menge weißer Flocken. Sie reagiert alkal. Beim Eindampfen kristallisiert die Verb. wieder unverändert, jedoch erst bei erheblich größerer Konzentration. Auch A. fällt die sd. Lsg. unverändert in mikroskopischen, kurzen Stäbchen. — CO_2 fällt aus der Lsg. bei gewöhnlicher Temp. einen voluminösen Nd., welcher sämtliches Al_2O_3 und fast das gesamte BaO enthält und aus dem sich durch k. wss. $Ba(OH)_2$ wieder Al_2O_3 ausziehen läßt; fällt man aber mit CO_2 in der Hitze, so besteht der Nd. aus mikroskopischen, zugespitzten Nadeln und gibt erst in der Hitze Al_2O_3 an wss. $Ba(OH)_2$ ab. Die trockene Substanz absorbiert CO_2 erst in der Hitze; vgl. BaO,Al_2O_3. Beckmann (*J. prakt. Chem.* [2] 26, (1882) 397); auch (*Ber.* 14, (1881) 2151).

	Berechnet von Beckmann.		Allen u. Rogers.		Beckmann.		
2BaO	306	61.32	61.04	62.62	61.33	60.84	61.26
Al_2O_3	103	20.64	20.89	19.67	20.55	20.53	20.54
$5H_2O$	90	18.04	18.07	17.15			
$2BaO,Al_2O_3,5H_2O$	499	100.00	100.00	100.00			

c) BaO,Al_2O_3. α) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Man glüht $Ba(NO_3)_2$ oder $BaCO_3$ mit überschüssigem, wasserfreiem Al_2O_3, löst in W., läßt kristallisieren und kristallisiert dann aus A. um. Deville (*Compt. rend.* 54, 324; *J. B.* 1862, 138).

	Berechnet von Kraut.		Deville.
BaO	153	46.65	49.2
Al_2O_3	103	31.40	30.8
$4H_2O$	72	21.95	20.0
$BaO,Al_2O_3,4H_2O$	328	100.00	100.0

β) *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — Wird dargestellt wie die Verb. $2BaO,Al_2O_3,5H_2O$ nach Allen u. Rogers, jedoch unter Anwendung einer k. gesättigten Lsg. von $Ba(OH)_2$ und unter Vermeidung von Erwärmung. Die Entw. von H ist nur langsam, im Laufe einiger Tage gehen aber überschüssig zugesetzte Kristalle von $Ba(OH)_2,8H_2O$ in Lsg., während gleichzeitig eine gallertartige M. ausgeschieden wird, welche, wenn in genügender Menge vorhanden, abgesaugt, schnell mit etwas k. W., dann mit verd., schließlich mit konz. A. ausgewaschen wird. — Zartes, weißes Pulver, scheinbar amorph. Durch W. und CO_2 leicht zersetzlich. Allen u. Rogers. Dieselben

glauben, daß das Hexahydrat BECKMANNS (s. u.) infolge zu geringer Trocknung einen zu hohen Wassergehalt aufwies.

		ALLEN u. ROGERS.
BaO	44.39	43.30
Al_2O_3	29.57	29.68
H_2O	26.05	27.02
$BaO,Al_2O_3,5H_2O$	100.01	100.00

c) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — 1. Man erhitzt $2BaO,Al_2O_3$ im Strom von CO_2, wobei das Gas zuerst schnell, später langsamer absorbiert wird, und zieht das Reaktionsprodukt mit W. aus. Den Auszug versetzt man h. mit dem gleichen Vol. A., wobei eine flockige Fällung entsteht, welche weniger BaO enthält, als der Formel BaO,Al_2O_3 entspricht. Bei acht- bis vierzehntägigem Stehen in der Mutterlauge tritt jedoch Umwandlung in BaO, $Al_2O_3,6H_2O$ ein. — 2. Eine Lsg. von BaO,Al_2O_3 in der achtfachen Menge W. gibt beim Digerieren zwischen 15 und 40° eine Fällung, welche etwas weniger BaO enthält, als der Formel BaO,Al_2O_3 entspricht. — 3. Lsgg. von $2BaO,Al_2O_3$ zersetzen sich, besonders in konz. Zustande, allmählich unter Abscheidung von $BaO,Al_2O_3,6H_2O$ und $Ba(OH)_2$, wenn man sie zwischen 15 und 40° digeriert. — Nach 1) zarte, durchsichtige, manchmal zu Büscheln und Garben vereinigte Prismen. Nach 2) körnige, unkristallinische Fällung. Nach 3) mikroskopische, durchsichtige, dünne Prismen. Diejenigen Fällungen, welche etwas mehr BaO enthalten, als der Zus. entspricht, sind kristallinisch, die anderen amorph. — Getrocknet lockeres, weißes, fast geschmackloses Pulver. Verliert beim Erhitzen auf 110° etwas mehr als drei Mol. H_2O, von denen, ohne daß für eine größere Temperaturdifferenz konstantes Gewicht erzielt werden könnte, ein Mol. bei 130°, ein zweites bei 220° vollständig ausgetrieben wird, während das letzte erst bei Glühhitze entweicht. Erhitzen in CO_2 verändert den Körper nicht. Beim Einleiten von CO_2 in die Lsg. fällt ein nadelförmiger Nd. aus, welcher sämtliches Al_2O_3 und fast das gesamte BaO enthält. — Wl. in k. W., unvollkommen in h. W., klar löslich in k. verd. HCl. BECKMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 26, (1882) 405).

		BECKMANN.			
		Nach 1)	Nach 2)	Nach 3)	
BaO	42.03	44.49	40.41	44.76	44.49
Al_2O_3	28.30	27.02	27.77	27.13	26.73
H_2O	29.67	28.53	31.82	27.98	
$BaO,Al_2O_3,6H_2O$	100.00	100.04	100.00	99.87	

d) *Allgemeines.* — Bei der Einw. von wss. $Ba(OH)_2$ auf lösliches $Al(OH)_3$ entsteht zuerst, gleichgültig welche Substanz im Ueberschuß angewandt wurde, eine Lsg. von BaO,Al_2O_3, welche aber beim Kochen etwas unl. Aluminat abscheidet. Selbst wenn überschüssiges $Al(OH)_3$ zugegen war, vermindert sich hierbei der Gehalt der Lsg. an Al_2O_3, da das noch ungelöste durch das Kochen in unl. Form übergegangen ist. Aus wss. $AlCl_3$ und $Ba(OH)_2$ entsteht, entgegen Angaben VAUQUELINS, kein Baryumaluminat, sondern man erhält einen Nd. von $Al(OH)_3$ nach: $2AlCl_3 + 3BaO + aq = Al_2O_3 + 3BaCl_2 + aq$. BECKMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 26, (1882) 387). — Käufl. Baryumaluminat wird aus Schwerspat und Bauxit gewonnen. Die Lsg. scheidet in geschlossenen Gefäßen so lange $Ba(OH)_2$ ab, bis die Konzentration auf 4° Bé gefallen ist. — Nach: $BaO,Al_2O_3 + CaSO_4 = BaSO_4 + CaO,Al_2O_3$ soll sie als Kesselsteinmittel dienen, doch ist zur Entfernung des Ca aus W. weniger Aluminat nötig, als obiger Gleichung entspricht, da das gebildete CaO,Al_2O_3 einen Teil des $CaSO_4$ mit niederreißt. ARTH (*Bull. soc. chim.* [3] 27, 297; *C.-B.* 1902, I, 1255). Die Benutzung der Lsg. des BaO,Al_2O_3 als Enthärtungsmittel für Industriewässer beruht auf folgender Grundlage: Mit neutralen Erdalkalisalzen entstehen zwar lösliche Erdalkalialuminate als Umsetzungsprodukt, bei Ggw. von überschüssigem CO_2 findet jedoch völlige Fällung der Erdalkalien statt, z. B. nach: $mCaH_2(CO_3)_2 + nCO_2 + (m + n)BaAl_2O_4 = mCaCO_3 + (m + n)BaCO_3 + (m + n)Al_2O_3 + mH_2O$; oder mit $CaSO_4$ nach: $CaSO_4 + CaH_2(CO_3)_2 + BaAl_2O_4 + Na_2SO_4 = 2CaCO_3 + BaSO_4 + Al_2O_3 + 2NaCl + H_2O$. Bei der Fällung von Magnesiumbikarbonat bilden sich Doppelverbindungen, welche die Rk. komplizieren, doch

ist auch diese Fällung quantitativ. Peniakow (*Bull. soc. chim. Belg.* 19, 122; *C.-B.* **1906**, I, 877). — Geglühtes Al_2O_3 löst sich unter Wärmeentwicklung leicht in überschüssigem, weißglühendem BaO; die entstehende M. ist nach dem Erkalten kristallinisch, ll. in HCl. Mitscherlich. — Eine Mischung von Al_2O_3, B_2O_3 und $BaCO_3$ liefert im Feuer des Porzellanofens Korundkristalle, die frei von BaO sind. Ebelmen (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, (1851) 66; vgl. auch *Ann. Chim. Phys.* [3] 22, (1848) 227). — Ein Gemenge von Al_2O_3 und $BaCl_2$ entwickelt beim Glühen in Wasserdampf HCl und gibt ein in W. lösliches Baryumaluminat, aus dessen Lsg. durch wss. $Ca(OH)_2$ Calciumaluminat gefällt wird. Dasselbe Aluminat wird auch erhalten durch Einw. von Wasserdampf auf ein rotglühendes Gemenge von Schwerspat, Kohle und Thonerde, wobei der S vollständig als CS_2, SO_2, H_2S und S entweicht. Gaudin (*Compt. rend.* **54**, 687; *J. B.* **1862**, 669).

C. *Baryumaluminiumfluorid.* — Durch Schmelzen von 1 g Kryolith mit 1.48 g $BaCl_2$ und 10 g NaCl. — Undeutlich ausgebildete Blätter, welche durch W. angegriffen werden. Sie enthalten 48.44% Ba, 9.49% Al, also auf 2 At. Ba 1 At. Al, jedoch enthalten sie außerdem vielleicht noch Na, da die gefundenen Prozentzahlen nicht auf die Formel $BaFl_2,AlFl_3$ passen (ber. 52.6% Ba, 10.5% Al). Röder (*Dissert. Göttingen*, **1863**, 27).

D. *Baryumaluminiumchlorid.* a) $BaCl_2,2AlCl_3$. — Man erhitzt im geschlossenen Gefäß mehrere Tage lang ein Gemisch von $BaCl_2$ mit überschüssigem $AlCl_3$ im Oelbade auf 300°, wobei man häufig umschüttelt. Der Ueberschuß des $AlCl_3$ destilliert hierbei in den kälteren, aus dem Oelbade herausragenden Teil des Gefäßes. Der Rückstand gibt bei weiterem Erhitzen auf 300° kein $AlCl_3$ mehr ab. — Blättrige M., aus kleinen Lamellen bestehend, etwas dem B_2O_3 ähnelnd. Schmp. 290°. Lösungswärme bei 22°; 2.36 Kal.; Bildungswärme 5.29 Kal. Baud (*Compt. rend.* **133**, (1901) 869; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 53).

		Baud.
Ba	28.77	28.89
Al	11.36	11.39
Cl	59.50	59.72
$BaCl_2,2AlCl_3$	99.63	100.00

Gef. und ber. im Original wahrscheinlich vertauscht.

b) $1.5BaCl_2,2AlCl_3$. — Man verfährt wie zur Darst. von a), erhitzt aber die Mischung auf 500°. — Bildungswärme: 7.30 Kal.; Baud.

E. *Baryumchloroaluminate.* a) $BaO,Al_2O_3,BaCl_2,11H_2O$. — 1. Entsteht statt b) bei Anwendung von weniger $BaCl_2$ oder von mehr W., z. B. wenn man eine Lsg. von 10 g $2BaO,Al_2O_3,5H_2O$ und 40 g $BaCl_2,2H_2O$ auf höchstens 225 g konzentriert. Zwischenglieder zwischen a) und b) scheinen nicht darstellbar zu sein. So dargestellt von meist zu geringem Gehalt an Cl. — 2. Man überläßt die Verb. b) in ihrer Mutterlauge einige Zeit sich selbst, wobei Abspaltung von genau zwei Mol. $BaCl_2$ stattfindet. Auch verdünntere Lsgg. der Verb. b) (1 : 12) trüben sich mit der Zeit, zuerst unter Abscheidung einer schleimigen Substanz, später unter B. glasglänzender, wasserheller Kristalle von b); die Abscheidung wird durch Ggw. von $Ba(OH)_2$ beschleunigt. — 3. Auf Zusatz von nicht zu viel $BaCl_2$ zu der Lsg. von $BaO,Al_2O_3,6H_2O$; in diesem Falle meist etwas zuviel Al_2O_3 enthaltend. — Rhombisch. Scheinbar hexagonale, mikroskopische Tafeln mit einer Pyramide als Randfläche. Prismenwinkel sehr nahe 60°. Fettglänzend; weniger hart als b). Fast geschmacklos. Wl. in k. W., gibt jedoch schon mit der doppelten Menge sd. W. eine trübe Lsg. — Verändert sich äußerlich beim Erhitzen selbst über dem Gebläse nicht. Verliert bei 110° acht Mol. H_2O bei allmählichem Erhitzen auf 160 bzw. 250° verliert es je ein weiteres Mol., enthält also bei 250° noch immer ein Mol. H_2O. Verhält sich gegen CO_2 wie b). Beckmann (*J. prakt. Chem.* [2] **26**, (1882) 480; auch *Ber.* **14**, (1881) 2151).

			Nach 1)	BECKMANN. Nach 2)	Nach 3)
2Ba	274	41.39	40.90—41.30	41.02—41.53	41.41
2Al	55	8.31	8.09—8.52	8.62—9.16	8.98
4O	64	9.67	9.60—9.88	9.62—10.65	10.56
2Cl	71	10.72			
$11H_2O$	198	29.91			
$BaO,Al_2O_3,BaCl_2,11H_2O$	662	100.00			

b) $BaO,Al_2O_3,3BaCl_2,6H_2O$. — 1. Man versetzt eine Lsg. von $Ba(OH)_2$ so lange mit einer Lsg. von $AlCl_3$, bis bleibende Trübung von $Al(OH)_3$ eintritt, filtriert und kocht das Filtrat ein. — 2. Man setzt zu einer Lsg. von einem Mol. $2BaO,Al_2O_3$ eine solche von wenigstens sechs Mol. $BaCl_2$; wurde in der Wärme operiert, so kristallisiert die Verb. beim Erkalten. Verwendet man weniger $BaCl_2$, so erfolgt keine Umsetzung. — 3. Durch Sättigen einer mäßig verd. Lsg. von BaO,Al_2O_3 mit $BaCl_2$. — Aus W. umkristallisierbar, wird durch $BaCl_2$ ausgesalzen. — Mikroskopische, rhombische Kristalle. BECKMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **26**, (1882) 474). Nach FOCK rhombische Tafeln nach {100} begrenzt von {110} und {011}; (011) : (0$\bar{1}$1) = 75°. GROTH (*Chem. Kryst.* II, 1908, 751). Glasglänzend, hart, spröde. — Von schwach salzigem Geschmack. Wl. in k. W., ll. in der sechsfachen Menge sd. Wasser. A. fällt den Körper unverändert als undeutlich kristallinischen Nd. Beim Eindampfen mit einem großen Ueberschuß von $Ba(OH)_2$ wird $2BaO,Al_2O_3,5H_2O$ abgeschieden. — Verliert beim Erhitzen auf 140° noch kein W., von 155° an entweicht das W. mit Erhöhung der Temp. allmählich, das letzte Mol. ist bei 260° noch nicht ausgetrieben. Bei langsamer Steigerung der Temp. behält die Substanz ihre Form bei; entwässert schmilzt sie nicht über dem Gebläse. — CO_2, Luft oder H wirken auf die feste Verb. nicht ein, die Lsg. wird durch CO_2 derart gefällt, daß die überstehende Fl. nur $BaCl_2$ enthält. BECKMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **26**, (1882) 474; *Ber.* **14**, (1881) 2151).

			Nach 1)		BECKMANN. Nach 2)		Nach 3)
4Ba	548	55.47	55.19	55.27	55.50	55.35	54.60
2Al	55	5.57	5.62	5.64	5.49	5.68	5.40
4O	64	6.48					
6Cl	213	21.56	21.10	21.28	21.30	21.15	20.65
$6H_2O$	108	10.92					
$BaO,Al_2O_3,3BaCl_2,6H_2O$	988	100.00					

c) *Andere, ähnliche Verbindungen.* — Eine wss. Lsg. von a) (1 : 10) trübt sich beim Stehen; die Abscheidung wird durch längeres Erwärmen auf 40° pulverig. Sie enthielt 26.41 % Al, 13.22 % Ba und 1.54 % Cl, was dem Mol.-Verhältnis 20.00 : 2 : 0.90 entspricht. Es liegt also hierin wohl keine reine Verb. vor. — Fügt man zu einer Lsg. von $2BaO,Al_2O_3,5H_2O$ weniger $BaCl_2$, als zur Darst. von $BaO,Al_2O_3,BaCl_2,11H_2O$ erforderlich ist, so bildet sich eine Abscheidung, welche der letzteren Verb. sehr ähnlich ist. Sie enthielt ein Mal 8.60 % Al, 40.65 % Ba, 7.09 % Cl (Mol.-Verhältnis 2.11 : 2.00 : 1.35) ein anderes Mal 8.51 % Al, 39.78 % Ba und 7.70 % Cl (Mol.-Verhältnis 2.13 : 2.00 : 1.50). BECKMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **26**, (1882) 487).

F. *Baryumbromoaluminate.* a) $BaO,Al_2O_3,BaBr_2,11H_2O$. — 1. Man kocht eine Lsg. von 1 Mol. $2BaO,Al_2O_3$ mit wenigstens sechs Mol. $BaBr_2$; wendet man weniger des letzteren an, so geht keine Umsetzung vor sich. Es fällt zunächst ein kristallinisches Pulver nicht einheitlicher Zus. aus, unterbricht man aber das Sieden, so kristallisiert a). — 2. Durch Sättigung k. konz. Lsgg. von BaO,Al_2O_3 oder $2BaO,Al_2O_3$ mit $BaBr_2$. — Eine Verb. mit drei Mol. $BaBr_2$ (vgl. E, b)) konnte niemals erhalten werden. — Kristallform übereinstimmend mit der analogen Chlorverbindung, doch sind die Kristalle besser ausgebildet. Fettglänzend, von geringer Härte. Verhalten ganz analog der Chlorverbindung. BECKMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **26**, (1882) 488; *Ber.* **14**, (1881) 2151).

			Beckmann.			
			Nach 1)		Nach 2)	
2Ba	274	36.49	37.20	37.02	36.39	36.62
2Al	55	7.32	7.72	7.70	7.62	7.66
4O	64	8.52				
2Br	160	21.30	20.25	20.86	21.24	21.43
$11H_2O$	198	26.27				
$BaO,Al_2O_3,BaBr_2,11H_2O$	751	100.00				

b) *Bromärmere Verbindungen als a).* — A. fällt aus einer mit viel $BaBr_2$ versetzten Lsg. von $BaO,Al_2O_3,6H_2O$ gallertartige, mit mikroskopischen Nädelchen vermischte Ndd., welche Ba : Al : Br z. B. im Verhältnis 2 : 2.26 : 1.22 enthalten. — Die wss. Lsg. von a) (1 : 10) bleibt klar; kocht man sie jedoch auf die Hälfte ein, so scheiden sich zu Rosetten gruppierte Nädelchen aus, in welchen das Verhältnis Ba : Al ziemlich unverändert geblieben ist, während die relative Menge an Ba um etwa $^1/_4$ abgenommen hat. Beckmann.

G. *Baryumjodoaluminate.* a) $BaO,Al_2O_3,BaJ_2,11H_2O$. — 1. Man versetzt eine h. Lsg. von 1 T. $2BaO,Al_2O_3,5H_2O$ in acht T. W. mit fünf T. BaJ_2 und läßt erkalten. Aus der Mutterlauge der hierbei kristallisierenden Verb. a) fällt A. zunächst $Ba(OH)_2$, später wieder a). — 2. Aus konz. Lsgg. von BaO,Al_2O_3 fällt BaJ_2 ein weißes Pulver, das sich in der Wärme löst und beim Erkalten wieder ausfällt. — Nach 1) undeutlich umgrenzte, farblose Blättchen und kleine, radialfaserige Wärzchen. — Beim Erhitzen über 170° treibt Sauerstoff J aus; sonst ist das Verhalten, besonders beim Entwässern, analog der entsprechenden Brom- und Chlorverbindung. Beckmann.

			Beckmann.			
			Nach 1)		Nach 2)	
2Ba	274	32.43	34.24	33.92	34.23	33.33
2Al	55	6.51	7.01	6.87	7.35	7.05
4O	64	7.57				
2J	254	30.06	27.57	27.28	26.48	29.16
$11H_2O$	198	23.43				
$BaO,Al_2O_3,BaJ_2,11H_2O$	845	100.00				

b) *Jodärmere Verbindungen als a).* — Eine solche mit 38.25 % Ba, 10.00 % Al und 19.01 % J scheidet sich aus, wenn man bei der Darst. von a) nach 1) nur drei T. BaJ_2 anwendet. — Ueberläßt man die Lsg. von a) sich selbst, so entsteht ein Nd. mit 15.85 % Ba, 24.22 % Al und 6.39 % J. — Versetzt man eine wss. Lsg. von 1 T. $BaO,Al_2O_3,6H_2O$ in 10 T. W. mit weniger als 10 T. BaJ_2, so erhält man neben Prismen von a) auch Rhomboeder, welche 37.98 % Ba, 7.33 % Al und 18.12 % J enthalten. Beckmann.

H. *Baryumaluminiumoxalat.* $3BaO,Al_2O_3,6C_2O_3$. a) *Mit 6 Mol.* H_2O. — Die verd. Lsg. der Verb. $Al_2O_3,3C_2O_3$, vgl. S. 651, wird mit einem Ueberschuß von verd. wss. $BaCl_2$ versetzt. Nach einiger Zeit tritt reichliche Ausscheidung seidenglänzender, verfilzter Nadeln ein; auf Thon zu trocknen, da beim Umkristallisieren zersetzlich. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 180).

			Rosenheim.
3BaO	459	41.59	41.32
Al_2O_3	102	9.26	9.51
$6C_2O_3$	432	39.24	39.60
$6H_2O$	108	9.91	
$3BaO,Al_2O_3,6C_2O_3,6H_2O$	1101	100.00	

b) *Mit 10 und 30 Mol.* H_2O. — Scheidet sich beim Vermischen von $BaCl_2$ mit saurem Aluminiumoxalat aus. — Kleine, schneeweiße, seidenglänzende Nadeln. Kaum l. in k. W., löslich in 30 T. sd. Wasser. NH_3 entzieht $H_2C_2O_4$. Reece (*Compt. rend.* **21**, (1845) 1116).

J. *Ammoniumbaryumaluminiumoxalat.* $Al\equiv(C_2O_4)_3Ba(NH_4),2H_2O$. — Man setzt zu einer konz. k. Lsg. von $Al\equiv(C_2O_4NH_4)_3,2.5H_2O$ in kleinen Anteilen eine k. Lsg. äquimol. Mengen von $BaCl_2$, wobei man gründlich umrührt. Das sich ausscheidende BaC_2O_4 wird schnell abfiltriert, worauf das

klare Filtrat bald zu einem Gemisch weißer, seidenglänzender Nadeln erstarrt. Zur Reinigung von geringen Mengen BaC_2O_4 wird es aus W. durch vorsichtiges Eindampfen bei gelinder Hitze umkristallisiert. Bei höherer Temp. tritt Zers. ein. — Ein analoges kaliumhaltiges Salz wird aus Kaliumaluminiumoxalat erhalten, ist jedoch nicht näher beschrieben. ROSENHEIM u. PLATSCH (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 3).

			ROSENHEIM u. PLATSCH.	
$(NH_4)_2O$	52	5.39	5.29	5.18
$2BaO$	306	31.74	31.52	31.54
Al_2O_3	102	10.58	10.63	10.73
$6C_2O_3$	432	44.82	44.52	44.81
$4H_2O$	72	7.47		
$Al\equiv(C_2O_4)_3Ba(NH_4),2H_2O$	964	100.00		

K. *Natriumbaryumaluminiumfluorid.* a) $2[3(^1/_6Na,^5/_6Ba)Fl,AlFl_3],0.5H_2O$. — Entsteht bei dreimonatlicher Behandlung von Kryolith mit konz. Lsg. von $BaCl_2$ bei 100°. NOELLNER (*Z. geol. Ges.* **33**, (1881) 144).

b) $2[3(^1/_3Na,^2/_3Ba)Fl,AlFl_3],0.5H_2O$. — Entsteht bei sechstägiger Behandlung von Kryolith mit einer konz. Lsg. von $BaCl_2$ bei 180°. NOELLNER.

a)		NOELLNER (Mittel).
2Na	3.49	3.46
5Ba	52.09	52.18
4Al	8.37	8.36
24Fl	34.68	34.73
H_2O	1.37	1.46
$2[3(^1/_6Na,^5/_6Ba)Fl,AlFl_3],0.5H_2O$	100.00	100.19

b)		NOELLNER (Mittel).
4Na	7.52	7.57
4Ba	44.77	44.83
4Al	8.99	8.78
24Fl	37.25	36.96
H_2O	1.47	1.53
$2[3(^1/_3Na,^2/_3Ba)Fl,AlFl_3],0.5H_2O$	100.00	99.67

Aluminium und Strontium.

A. *Strontiumaluminat.* a) $3SrO,Al_2O_3,6H_2O$. — 1. Man trägt Al in eine Lsg. von $Sr(OH)_2$ ein, welche k. gesättigt ist und noch etwas ungelöstes $Sr(OH)_2$ enthält. Dieses geht im Laufe einiger Tage in Lsg., während sich das Aluminat ausscheidet. — 2. Durch Umsetzung einer mit überschüssigem KOH versetzten Lsg. von $KAlO_2$ mit einer h. Lsg. von $SrCl_2$. — Schweres, feinkörniges Pulver, aus mikroskopischen Dodekaedern bestehend. Ziemlich beständig. Wl. in k. W., kann damit ausgewaschen werden, zersetzt sich jedoch bei längerer Berührung. ALLEN u. ROGERS (*Am. Chem. J.* **24**, (1900) 313).

		ALLEN u. ROGERS.
SrO	59.67	59.86
Al_2O_3	19.60	19.40
H_2O	20.73	20.74
$3SrO,Al_2O_3,6H_2O$	100.00	100.00

b) $SrO,Al_2O_3,5H_2O$. — Die Darst. dieser Verb. ist dem Ref. nach dem Original nicht verständlich. Scheint sich aus dem Filtrat von a) auszuscheiden. Schwerer, amorpher Nd., der analogen Baryumverbindung äußerlich ähnlich. Schwierig rein zu erhalten, enthält meist zu wenig Sr, das reinste Material enthielt 37.93% Al_2O_3, 27.01% H_2O, also aus Diff. 35.06% SrO; hieraus folgt das Verhältnis $SrO : Al_2O_3 : H_2O = 1 : 1.1 : 4.44$. ALLEN u. ROGERS.

B. *Strontiumaluminiumfluorid.* — Analog der Baryumverbindung, vgl. S. 682. — Nadeln und zerfressene Kristalle, welche 37.54% Sr und 10.94% Al enthalten. RÖDER.

C. *Strontiumaluminiumchlorid.* $1.5SrCl_2,2AlCl_3$. — Man erhitzt ein Gemisch von $SrCl_2$ mit überschüssigem $AlCl_3$ mehrere Tage im geschlossenen Gefäß in einem Oelbade auf 300°; der Ueberschuß des $AlCl_3$ destilliert

dabei in den kälteren, aus dem Oelbade herausragenden Teil des Gefäßes. — Schmp. unterhalb 300°. Lösungswärme bei 19°: 164.39 Kal.; Bildungswärme 8.71 Kal. BAUD (*Compt. rend.* **133**, (1901) 869; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 52).

		BAUD.
Sr	26.02	25.95
Al	10.70	10.68
Cl	63.28	63.09
$1.5SrCl_2,2AlCl_3$	100.00	99.72

D. *Strontiumaluminiumoxalat.* $3SrO,Al_2O_3,6C_2O_3,18H_2O$. — Aehnlich der Baryumverbindung, wird jedoch durch sd. W. zersetzt. REECE.

E. *Ammoniumstrontiumaluminiumoxalat.* $Al\equiv(C_2O_4)_3Sr(NH_4),5H_2O$. — Analog der entsprechenden Baryumverbindung (vgl. S. 684), jedoch wesentlich schwieriger und erst nach mehrmaligem Umkristallisieren rein erhältlich. (Verbb. mit Ca, Mg oder Fe konnten überhaupt nicht erhalten werden.) ROSENHEIM u. PLATSCH (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 4).

			ROSENHEIM u. PLATSCH.	
$(NH_4)_2O$	52	5.33	5.23	5.12
2SrO	208	21.35	21.65	21.22
Al_2O_3	102	10.49	10.55	10.75
$6C_2O_3$	432	44.35	44.24	44.36
$10H_2O$	180	18.48		
$Al\equiv(C_2O_4)_3Sr(NH_4),5H_2O$	974	100.00		

F. *Natriumstrontiumaluminiumfluorid.* a) $3(^1/_6Na,^5/_6Sr)Fl,AlFl_3,H_2O$. — Entsteht bei dreimonatlicher Behandlung von feingepulvertem Kryolith mit einer konz. Lsg. von $Sr(NO_3)_2$ bei 100°. NOELLNER (*Z. geol. Ges.* **33**, (1881) 146).

b) $3(^1/_3Na,^2/_3Sr)Fl,AlFl_3,0.5H_2O$. — Entsteht bei sechstägigem Erhitzen von feingepulvertem Kryolith mit einer konz. Lsg. von $Sr(NO_3)_2$ auf 180°. NOELLNER.

a)		NOELLNER. (Mittel).
2Na	5.10	4.13
5Sr	39.01	39.07
4Al	9.81	9.82
24Fl	40.66	40.93
$4H_2O$	6.42	6.41
$3(^1/_6Na,^5/_6Sr)Fl,AlFl_3,H_2O$	100.00	100.63

b)		NOELLNER. (Mittel).
2Na	8.81	8.68
2Sr	33.53	33.64
2Al	10.54	10.64
12Fl	43.68	43.54
H_2O	3.44	3.47
$3(^1/_3Na,^2/_3Sr)Fl,AlFl_3,0.5H_2O$	100.00	99.97

Aluminium und Calcium.

A. *Calcium-Aluminium.* — Durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichtsteile Al und Na mit einem großen Ueberschuß von $CaCl_2$ erhält man einen bleigrauen, stark glänzenden Regulus von D. 2.57; derselbe besitzt großblättrigen Bruch und ist in Luft und W. unveränderlich. Er enthielt 88% Al, 8.6% Ca und 3% Fe. WÖHLER (*Ann.* **138**, 255; *J. B.* 1866, 188). — Legierungen, welche bis zu 97% Ca enthalten, erhält man durch Elektrolyse von $CaCl_2$ in Ggw. einer schmelzflüssigen Aluminiumkathode. Die Legierung sammelt sich auf der Oberfläche des Elektrolyten schwimmend an. Sie besitzt die Eigenschaften des Calciums. POULENC FRÈRES u. MESLANS (*D. R.-P.* 144777 (1902); *C.-B.* **1903**, II, 752). — JÜNGST u. MEWES (*D. R.-P.* 157615 (1902); *C.-B.* **1905**, I, 194) erhitzen $CaCl_2$ oder $CaFl_2$ mit einem so großen Ueberschuß an Al im elektrischen Ofen, daß sich das Halogen als Aluminiumverbindung verflüchtigen kann und dann noch die für die Legierung beabsichtigte Menge Al zurückbleibt. — Trägt man Ca in Al ein, welches unter KCl geschmolzen ist, so erfolgt die Legierung unter bedeutender Wärmeentwicklung, wobei ein Teil des geschmolzenen Salzes umhergeschleudert wird. ARNDT (*Ber.* **38**, (1905) 1972). — Die Thermoanalyse ergab die Existenz einer Verb. $CaAl_3$ vom Schmp. 692°. Das Eutektikum zwischen dieser Verb. und dem reinen Ca liegt bei einem Gehalt von 8.1 At.-% Ca und schmilzt bei 610°; das Eutektikum zwischen

$CaAl_3$ und reinem Al liegt bei etwa 75 At.-% Ca und schmilzt bei 550°. Zwischen 16 und 43 At.-% Ca sind oberhalb 692° wahrscheinlich zwei flüssige Phasen vorhanden, doch konnte deren Existenz nach der Erstarrung nicht mehr nachgewiesen werden. Das Zustandsdiagramm gibt folgendes Bild:

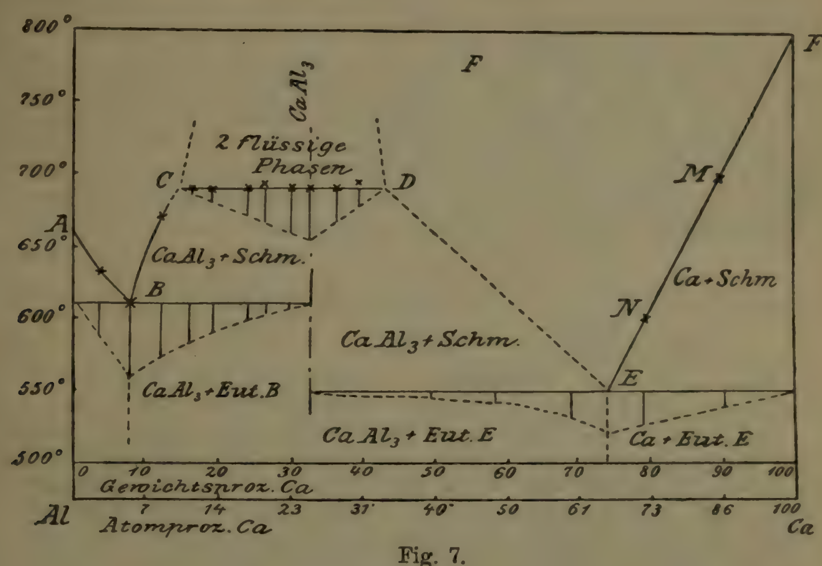


Fig. 7.

Die Legierungen von 0 bis 8% Al haben die Farbe des reinen Al und sind etwas härter als dieses. Sie sind an der Luft und in k. W. ziemlich beständig, durch h. W. werden sie unter B. von H zersetzt. Die Legierungen mit mittlerem Calciumgehalt sind spröde und porös, von grobkristallinischem, silberweißem Bruch; sie entwickeln bereits mit k. W. Wasserstoff. Die calciumreicheren Legierungen sind weniger spröde und an der Luft unbeständig. Dónski (*Z. anorg. Chem.* 57, (1908) 201).

Arndt untersuchte drei Aluminiumlegierungen des Handels, deren eine (I) 2.3% Si, 73.1% Al, 23.4% Ca und 1.4% Cu enthielt, deren andere (II) 0.33% Si, 53 bis 57% Al und 42 bis 45% Ca enthielt und deren dritte (III) 0.55% Si, 7.5 bis 11.5% Al und 80.5 bis 83.3% Ca enthielt. I) besaß matt metallisches Aussehen, etwa wie Co, war sehr spröde und zeigte grobkörnige Bruchflächen. II) war schön metallglänzend wie Ni, gleichfalls spröde, von feinkörnigem Bruch. I) und II) blieben an der Luft unverändert. III) war mit einer dicken, grauen Oxydschicht überzogen, nach deren Entfernung weiß glänzend, bald gelb anlaufend, viel weniger spröde als I) und II) von kristallinischem Bruch, welcher prächtige Anlauffarben zeigt. — D. betrug bei I) 2.12 bis 2.18; bei II) 2.26 bis 2.38; bei III) 1.74 bis 1.81. Der Schmp. (corr.) lag für I) bei 765°, für II) bei 1050°, für III) bei 600°. Durch Destillation im hohen Vakuum läßt sich aus II) reines Ca erhalten. Arndt.

B. *Calciumaluminat.* a) $4CaO,Al_2O_3,21H_2O$. — Man fügt zu der Lsg. irgend eines Aluminates das gleiche Vol. einer Lsg. von $Ca(OH)_2$. Die nach einigen Sekunden beginnende Kristallisation ist im Laufe einiger Stunden beendet. Die Fällung besteht u. Mk. aus länglichen, zentrisch gruppierten Kristallgruppen, welche sich bei fortgesetzter, langsamer Kristallisation in kompakte Sphärolithen verwandeln. — Optisch aktiv. — Verliert bei 40° neun Mol. H_2O, den Rest beim Calcinieren. Le Chatelier (*Compt. rend.* 96, (1883) 1058).

		LE CHATELIER.
Al_2O_3	14.6	14.9
CaO	31.7	31.0
H_2O (Verlust bei 40°)	22.9	23.3
H_2O (Verl. b. Calcinieren)	30.6	30.7
$4CaO,Al_2O_3,12H_2O,9H_2O$	99.8	99.9

b) $3CaO,Al_2O_3$. α) *Wasserfrei.* — Glasig, vor dem Lötrohr unschmelzbar, zerfällt nach Monaten zu einem Pulver. SEFSTRÖM. Ist, wenn durch Doppelzersetzung erhalten, bei heller Rotglut leicht zu einem matten Glase schmelzbar, welches sich beim Kochen mit H_3BO_3 in $3CaO,2B_2O_3$ verwandelt. Wird durch sd. wss. KOH nicht zersetzt. TISSIER (*Compt. rend.* 48, (1859) 627). — Die Verb. $3CaO,Al_2O_3$ wird durch Kochen von Alkalialuminat mit Kalkbrei erhalten; vgl. jedoch β); löst man sie zur Hälfte in HCl und setzt zu dieser Lsg. die andere Hälfte, so entsteht $CaCl_2$ und Aluminiumhydroxyd, welches in Essigsäure löslich ist. LÖWIG (*Färber-Ztg.* 1878, 43; *C.-B.* 1878, 288).

β) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Durch Fällen einer h. Lsg. von $Ca(OH)_2$ mit wss. $KAlO_2$. Aehnelt u. Mk. der analogen Strontiumverbindung. Ueber $CaCl_2$ zu trocknen. ALLEN u. ROGERS (*Am. Chem. J.* 24, (1900) 316).

		ALLEN u. ROGERS.
CaO	44.43	44.99
Al_2O_3	27.02	25.33
H_2O	28.56	29.68
$3CaO,Al_2O_3,6H_2O$	100.00	100.00

c) $2CaO,Al_2O_3$. α) *Wasserfrei.* — Formt man aus dem mit W. zur Breikonsistenz angerührten und dann etwas getrockneten Gemisch von 1 Mol. Al_2O_3 und 2 Mol. CaO einen Kegel und erhitzt ihn im Segerofen, so erhält man schwierig eine vollständig gesinterte, porzellanartige Masse. Nimmt beim Behandeln mit W. 4 Mol. H_2O auf, hydratisiert sich also vollständig zu $Al(OH)_3$ und $Ca(OH)_2$. ZULKOWSKI (*Chem. Ind.* 24, 369; *C.-B.* 1901, II, 377). Daselbst über Beziehungen dieses Aluminates zum Zement. — DUFAU (*Compt. rend.* 131, (1900) 543) konnte im elektrischen Ofen mit einem Mol. Al_2O_3 nicht mehr als ein Mol. CaO vereinigen.

β) *Mit* 6 *oder* 7 *Mol.* H_2O. — Al löst sich in wss. $Ca(OH)_2$ nur anfangs lebhaft, bald sehr langsam, da es sich mit einer Kruste überzieht. In einem mit Bunsenventil verschlossenen Gefäß löst man Al in wss. $Ca(OH)_2$, indem man gleichzeitig einen Klumpen von $Ca(OH)_2$ einhängt, da die in Lsg. befindliche Menge zu gering ist. Nach einigen Tagen wird abgesaugt, mit k. W. gewaschen und das fest am Metall haftende Reaktionsprodukt mit einem Messer abgekratzt. Darauf wird nochmals mit W., dann mit A. und Ae. ausgewaschen. Das Prod. mit 7 Mol. H_2O (vgl. unten Analyse) ist dicht, weiß, perlglänzend, aus mikroskopischen, durchsichtigen, sechsseitigen Platten bestehend. Wl. in W., davon nur schwer angreifbar. ALLEN u. ROGERS.

getr. über H_2SO_4		ALLEN u. ROGERS.	getr. über $CaCl_2$		ALLEN u. ROGERS.
2CaO	34.80	34.03	2CaO	32.92	31.59
Al_2O_3	31.70	33.12	Al_2O_3	30.04	30.40
$6H_2O$	33.50	32.05	$7H_2O$	37.04	38.01
$2CaO,Al_2O_3,6H_2O$	100.00	100.00	$2CaO,Al_2O_3,7H_2O$	100.00	100.00

d) $4CaO,3Al_2O_3,3H_2O$. — Man vermischt 6 g CaO mit einer 3 g Al enthaltenden Lsg. von $AlCl_3$ in 40 bis 55 ccm H_2O und erhitzt in einem mit Pt ausgefütterten Stahlrohr auf 500°. — Rhombisch. a : b : c = 0.5176 : 1 : 0.7463. Dünne Tafeln nach {010}, mit {101}, {100}, {121}. (101) : (10$\bar{1}$) = *109°35'; (121) : (101) = *50°39'. Die Kristalle bilden komplizierte Verwachsungen, wodurch eine höhere Symmetrie kubischer Kristalle nachgeahmt wird. GROTH (*Chem. Kryst.* II, 1908, 754); FRIEDEL (*Bull. soc. franç. minér.* 26, 121; *C.-B.* 1904, I, 430).

e) CaO,Al_2O_3. — Dicht, geschmolzen, auf dem Bruche wachsglänzend, strengflüssig. SEFSTRÖM. — Durch achtstündiges Brennen einer Mischung gleicher

Mol. CaO und Al_2O_3 erhält man eine wie geschmolzener Feldspat aussehende Masse. Dieselbe ist ein Hydraulit und reagiert mit W. nach: $Al_2O_2<^O_O>Ca + 2H_2O = 2AlO(OH) + Ca(OH)_2$. Sie erlangt mit W. große Härte, was sich z. T. aus der geringen Menge des abgespaltenen $Ca(OH)_2$, z. T. aus dem großen Quellungsvermögen des AlO(OH) erklärt. ZULKOWSKI (*Chem. Ind.* **24**, 369; *C.-B.* **1901**, II, 377). — Man erhitzt im elektrischen Ofen eine stark getrocknete Mischung von 100 T. Al_2O_3 und 60 T. CaO mit 1000 Amp. und 45 Volt. Die Schmelze erstarrt zu feinen, glänzenden Nadeln, die in Höhlungen frei ausgebildet sind. Zur Entfernung von beigemischten CaO kocht man die gepulverte M. mit A., welcher ein Proz. HNO_3 enthält und wäscht dann mit A. und Ae. Nach dem Schlämmen mit CH_2J_2 erhält man ein kristallinisches Pulver. So dargestellt von der Verb. EBELMEN's und DEVILLE's (vgl. f)) verschieden. — Schiefe Prismen, Glas nicht ritzend, $D.^{20}$ 3.671. Ganz beständig an trockener Luft, von W. zersetzbar. Ll. in HCl, wl. in HNO_3, H_2SO_4 und HFl. Fl greift in der Wärme unter Erglühen an; Cl, Br, J und S sind beim Schmp. des Glases ohne sichtbare Einwirkung. K_2CO_3 und KOH zersetzen in der Hitze. C gibt im elektrischen Ofen Al_4C_3 und CaC_2. DUFAU (*Compt. rend.* **131**, (1900) 541).

			DUFAU.	
CaO	35.34	33.00	34.19	33.90
Al_2O_3	64.56	65.90	64.80	65.10
CaO,Al_2O_3	99.90	98.90	98.99	99.00

f) *Verschiedene ältere Angaben.* — Al_2O_3 läßt sich mit 1/4 bis 1/3 Gew.-T. CaO zusammenschmelzen, ein Ueberschuß von CaO wird nicht aufgenommen. ERMAN; KIRWAN. — Eine Schmelze der Zus. $3CaO,2Al_2O_3$ ist leichtflüssig; sie erstarrt bald zu einer dichten, bald zu einer porösen M. von D. 2.76. SEFSTRÖM. — Durch Schmelzen von Al_2O_3 mit $CaCO_3$ und B_2O_3 im Feuer des Porzellanofens erhält man Korund, welcher frei von CaO ist. EBELMEN. Gleiche Gewichtsteile Kreide und Al_2O_3 liefern bei starkem Glühen ein Calciumaluminat, welches nach dem Mischen mit 4 T. Al_2O_3 zum Ausstreichen von Schmelztiegeln Benutzung finden kann. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1856) 455). — Aluminiumhydroxyd absorbiert aus Kalkwasser das $Ca(OH)_2$ vollständig und bildet damit eine unl. Verb. SCHEELE. Die gleiche Verb. entsteht beim Zusammenbringen von Kalkwasser oder Kalkmilch mit wss. Kaliumaluminat (vgl. b). Daher erhärtet Kalk in einer Lsg. von Kalium- oder Natriumaluminat. KUHLMANN. — Eine wss. Lsg. von $KAlO_2$, UNVERDORBEN, sowie die Lsg. von 2 T. Alaun in 10 T. KOH, PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 13; *J. B.* **1851**, 337) gibt mit $CaCl_2$ einen weißen, gallertartigen Nd. (nach UNVERDORBEN die Verb. b), welche sämtliches Al_2O_3 enthält und durch wss. KOH erst in der Hitze zersetzt wird. PELOUZE. — Ein Gemisch von $CaCl_2$ und Al_2O_3 entwickelt beim Erhitzen an trockener Luft Cl, im Wasserdampfe HCl; in beiden Fällen bildet sich ein Aluminat. SOLVAY (*Ber.* **11**, (1878) 262). — Glüht man 1 Mol. Al_2O_3 mit 1, 1 1/2, 2, 3 oder 4 Mol. CaO, so schmilzt die M. nicht und sintert nur bei dem Verhältnis $2CaO,1Al_2O_3$; die Glühprodukte erhitzen sich beim Befeuchten mit W. nicht. Bei sechs Wochen langem Liegen unter W. nehmen die Prodd. mit 2 und mehr Mol. CaO für jedes Mol. CaO 1 Mol. H_2O auf; treibt man dieses W. durch mäßiges Glühen aus, so erhitzt sich der Rückstand stark mit W., wobei die calciumreicheren Verbb. in CaO und CaO,Al_2O_3 zerfallen. — Die kalkreicheren geglühten Massen erhärten unter Wasserglas, das Prod. CaO,Al_2O_3 wird hierbei nicht verändert. — CaO und $Ca(OH)_2$ erhärten in einer Lsg. von

Kaliumaluminat nicht, wenn nicht gleichzeitig SiO_2 zugegen ist. Heldt (*J. prakt. Chem.* **94**, (1865) 144). — CaO,Al_2O_3 und $2CaO,Al_2O_3$ kommen nach Landrin (*Compt. rend.* **94**, 1054; *J. B.* **1882**, 1420), in Zementen vor und tragen zur Unbeständigkeit derselben gegen Meerwasser bei.

C. *Calciumsulfat mit Calciumaluminat.* a) $3CaSO_4,3CaO,Al_2O_3$,aq. — Man läßt eine Lsg. von $^1/_2$ Mol. BaO,Al_2O_3 auf 1 Mol. $CaSO_4$ einwirken, filtriert und läßt 24 Stunden lang stehen. — Feine Nadeln, deren Menge sich im Laufe einiger Tage noch vermehrt. Zersetzlich durch W., welches unter Aufnahme von CaO alkal. wird, jedoch auch SO_3 herauslöst. Sll. in verd. HCl. — Enthielt $Al_2O_3 : SO_3 : CaO$ im Verhältnis 1:2.67:5.76. — Arth (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 301).

b) $5CaSO_4,6CaO,2Al_2O_3,52H_2O$. — Bildet sich aus einem beliebigen Aluminat bei Ggw. von $CaSO_4$ und $Ca(OH)_2$, besonders aus einer Lsg. von $3CaO,Al_2O_3$ durch Einw. einer solchen von $CaSO_4$ in Kalkwasser. Rebuffat (*Gazz. chim. ital.* **31**, I, 55; *C.-B.* **1901**, I, 927; *Gazz. chim. ital.* **32**, II, 158; *C.-B.* **1902**, II, 1297). Daselbst auch über Einw. von Meerwasser auf diese, im Portlandzement vorkommende Verbindung.

D. *Calciumaluminiumfluorid.* $CaFl_2,AlFl_3,H_2O$. — Natürlich als *Evigtokit* auf dem Kryolithlager in Grönland vorkommend. Besitzt das Aussehen des Kaolins. Flight (*Chem. N.* **47**, 44; *C.-B.* **1883**, 192).

E. *Calciumaluminiumchlorid.* a) *Basisches.* α) $3CaO,CaCl_2,Al_2O_3,10H_2O$. — Man erhitzt gefälltes $Al(OH)_3$, $CaCl_2$ und $Ca(OH)_2$ mit W. auf 400 bis 500° oder man erhitzt 10 g $AlCl_3,6H_2O$ mit 6 g CaO. — Unregelmäßige, sechsseitige, weiche kalkähnliche Lamellen; verliert 4 Mol. H_2O bei 105°, den Rest erst bei Rotglut; das bei 105° abgegebene W. wird an feuchter Luft wieder aufgenommen. — Monoklin prismatisch; $a:b:c = 0.5787:1:1.3777$; $\beta = 92°39^1/_2'$. Pseudohexagonale Täfelchen nach c{001}, begrenzt von ξ{13$\bar{1}$}, y{132}, ρ{10$\bar{1}$}, s{201}. Sehr komplizierte Zwillinge. ($\bar{1}$01):(001) = *69°28$^1/_2$'; (201):(001) = *75°35$^1/_2$; (13$\bar{1}$):(10$\bar{1}$) = *58°24$^1/_2$; ($\bar{1}$31):(001) = 79°25'; (132):(001) = 66°6'. Mügge (*Jahrb. Min.* **1901**, Beil. B. **14**, 264); Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 754). Bei gewöhnlicher Temp. monoklin, wird jedoch beim Erwärmen auf 36° hexagonal. Beide Formen besitzen dieselbe Dichte, D^{14}. 1.892, Friedel (*Bull. soc. franç. minér.* **20**, 122; *J. B.* **1897**, 812); die hexagonale Form ist um ein geringes schwerer. Steinmetz (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 466).

	Berechnet.	Friedel. Gefunden.
CaO	39.93	39.71
Al_2O_3	18.18	18.80
Cl	12.65	12.44
H_2O (Diff.)	32.09	31.85
Summe	102.85	102.80
O entspr. Cl	2.85	2.80
H_2O (hygroskop.)	12.84	12.38

β) $10CaO,CaCl_2,6Al_2O_3$. — Man schmilzt eine Mischung von $CaCl_2$ und Al_2O_3 bei Rotglut unter Luftzutritt und behandelt die Schmelze mit schwach angesäuerter Zuckerlösung. Hierbei hinterbleiben gut ausgebildete modifizierte Tetraeder. Durchsichtig, farblos, einfachbrechend. Bei 120° getrocknet wasserfrei. Wird durch sd. W. langsam zersetzt. Gorgeu (*Bull. soc. chim.* [2] **48**, (1887) 51).

		Gorgeu.
CaO	43.5	43.9
$CaCl_2$	8.5	8.0
Al_2O_3	48.0	48.1
$10CaO,CaCl_2,6Al_2O_3$	100.0	100.0

b) *Normales.* $1.5CaCl_2,2AlCl_3$. — Darst. wie die der analogen Strontiumverbindung (vgl. S. 685). — Bildungswärme: 9.28 Kal.; Lösungswärme bei 16°: 173.40 Kal. BAUD (*Compt. rend.* **133**, (1901) 869; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, (1904) 51).

		BAUD.
Ca	13.84	13.79
Al	12.46	12.42
Cl	73.70	73.50
$1.5CaCl_2,2AlCl_3$	100.00	99.71

F. *Calciumaluminiumphosphat.* a) $3CaO,Al_2O_3,P_2O_5,3H_2O$. — Natürlich als *Tavistockit.* Weißes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver. Vgl. DANA's Syst., 6. Aufl., S. 799.

b) $6CaO,2Al_2O_3,3P_2O_5,3H_2O$. — Natürlich als *Kirrolith.* Derbe, blaßgelbe Massen, Härte 5 bis 6; D. 3.08. Enthält auch in geringen Mengen MgO, PbO, FeO und MnO; vgl. DANA's Syst., 6. Aufl. S. 799. Die gleichen Bestandteile enthält auch der *Attacolith*, DANA, S. 847, der *Amphithalith*, DANA, S. 824 und der *Herderit*, DANA, S. 760; letzterer enthält auch Fluor.

G. *Calciumaluminiumsulfatphosphat.* $3CaO,3Al_2O_3,2SO_3,P_2O_5,6H_2O$. — Natürlich als *Svanbergit* in durchscheinenden, honiggelben oder dunkleren Kristallen des rhomboedrischen Systems. Gewöhnlich körnige Kristallmasse. Härte 6; D. 3.29. Wird durch HCl kaum, durch H_2SO_4 schwierig angegriffen. Verliert das W. bei schwacher Rotglut. Ueber die Zus. des Svanbergits vgl. DANA, Syst., 6. Aufl. S. 868.

H. *Calciumaluminiumkarbonat.* — Natürlich als *Hovit.* Findet sich neben *Coryllit*, diesem gleichend; weiß, amorph, leicht zerreiblich. Enthält wechselnde Mengen CaO, Al_2O_3, CO_2, SiO_2 und H_2O, aber auf 1 Mol. CaO stets mehr als 1 Mol. CO_2. — Verliert nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° weder H_2O noch CO_2; unterhalb Rotglut entweicht das W. und ein Teil des CO_2, bei Rotglut entweicht letzteres fast vollständig. Eine ähnliche Verb. soll sich auch künstlich erhalten lassen. GLADSTONE (*Phil. Mag.* [4] **23**, 461; *J. B.* **1862**, 743).

J. *Calciumaluminiumacetat.* — Versetzt man die nach ATHENSTÄDT (*D. R.-P.* 23444 (1883); *J. B.* **1884**, 1737) erhaltene Lsg. von $Al(OH)(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ mit 10 % $Ca(OH)_2$, so scheidet sich die Verb. in amorpher, wasserlöslicher Form ab.

K. *Kaliumcalciumaluminat.* — Eine Mischung von 11 Mol. CaO, 1 Mol. KOH und 4 Mol. Al_2O_3 sintert bei Weißglut etwas zusammen; das Prod. erhitzt sich mit W., erhärtet schnell, zerfällt jedoch später wieder, wobei KOH und etwas Aluminiumhydroxyd an das W. abgegeben werden. — Die Mischung von 8 Mol. CaO, 1 Mol. KOH und 4 Mol. Al_2O_3 sintert stärker zusammen, erwärmt sich nur schwach mit W., erhärtet aber unter W. stark und dauernd. Unter wss. $CaCl_2$ wird das geglühte und gepulverte Prod. hart und hornartig, zerfällt jedoch an der Luft. A. WINKLER (*J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 455).

L. *Natriumcalciumaluminiumfluorid.* a) $3(^1/_6Na,^5/_6Ca)Fl,AlFl_3,H_2O$. — Man digeriert feingepulverten Kryolit drei Monate mit einer konz. Lsg. von $CaCl_2$ bei 100°, wäscht gut aus und trocknet bei 100°. NOELLNER (*Z. geol. Ges.* **33**, (1881) 148).

b) $3(^1/_3Na,^2/_3Ca)Fl,AlFl_3,0.5H_2O$. — Man digeriert fein gepulverten Kryolith sechs Tage mit konz. wss. $CaCl_2$ bei 180°. NOELLNER.

a)		NOELLNER (Mittel).
2Na	5.20	5.17
5Ca	22.63	22.51
4Al	12.44	12.46
24Fl	51.58	51.51
$4H_2O$	8.15	8.17
$3(^1/_6Na,^5/_6Ca)Fl,AlFl_3,H_2O$	100.00	99.82

b)		NOELLNER (Mittel).
2Na	10.77	10.70
2Ca	18.74	18.69
2Al	12.88	12.84
12Fl	53.40	54.03
H_2O	4.21	4.37
$3(^1/_3Na,^2/_3Ca)Fl,AlFl_3,0.5H_2O$	100.00	100.63

c) *Arksutit.* — Ein Begleiter des Kryoliths. Weiße, durchscheinende, körnige Massen von Glasglanz. D. 3.10; Härte 2.5. Enthält R' : Al : Fl im Verhältnis 2 : 1 : 4 und Na : Ca wie 6 : 1. Vgl. DANA's Syst., 6. Aufl., S. 168.

d) $(NaFl,CaFl_2),AlFl_3,H_2O$. — Natürlich als *Pachnolith*, entweder in farblosen, kristallinisch körnigen Massen oder in großen, würfelartigen Kristallen von starkem Perlglanz. Härte 3 bis 4, D. 2.929, WÖHLER (*Ann.* **180**, (1876) 231), 2.923, KNOP (*Ann.* **127**, 61; *J. B.* **1863**, 843). Zerstäubt beim Erhitzen unter Geräusch zu einem weißen Pulver, wobei

H_2O und HFl entweichen, schmilzt dann und erstarrt beim Erkalten zu einer weißen Masse. Knop. Vgl. Dana, S. 179. Enthält nach Knop Na : Ca im Verhältnis 4 : 3, nach vom Rath (*Jahrb. Miner.* **1863**, 830; *J. B.* **1863**, 843) im Verhältnis 1 : 1.

e) *Thomsenolith.* — Weiße, durchscheinende Kristalle oder derbe, opalartige Masse. Härte 2.5; D. 2.75. Leichter schmelzbar als Kryolith. Zusammensetzung ähnlich derjenigen von c), enthält aber 6 At. Na auf 7 At. Ca. Vgl. Dana's Syst., S. 180.

f) *Gearksutit.* — Weiß, erdig. Enthält 2.46 % Na, 19.25 % Ca, 15.52 % Al, 41.18 % Fl und 20.22 % H_2O. Hagemann; vgl. Dana, S. 181.

g) *Natriumcalciumaluminiumoxyfluorid.* — Findet sich als *Ralstonit* in 1 bis 1.5 mm großen glasglänzenden Oktaedern. D. 2.4; Härte 4.5. Farblos bis weiß, infolge eines dünnen Ueberzuges von Fe oberflächlich schwach gelb und irisierend. Unschmelzbar. Nach Nordenskjöld (*Ber.* **9**, (1876) Korr. 858) entspricht die Zus. der Formel $3[(Na_2,Ca,Mg)Fl_2, 2AlFl_3],2[(Na_2,Ca,Mg)O,Al_2O_3]$.

Aluminium und Magnesium.

A. *Magnesium-Aluminium.* a) *Allgemeines.* — 1. Die beiden Metalle lassen sich unter einer Decke von NaCl (nicht unter geschmolzenem Flußspat oder Kryolith, wohl aber in einem mit MgO gefütterten Tiegel, Parkinson (*J. Chem. Soc.* [2] 5, 123; *J. B.* **1867**, 197) zusammenschmelzen. Wöhler (*Ann.* **138**, 253; *J. B.* **1866**, 188). — Legierungen der Zus. MgAl und $MgAl_2$ sind durch Schmelzen der Komponenten bei Luftabschluß im Rohr in Kristallen gewinnbar. Im Thontiegel lassen sich einheitliche Legierungen unter 65 % Al nicht darstellen. Pécheux (*Compt. rend.* **138**, 1501; *C.-B.* **1904**, II, 402). — 2. Man erhitzt $MgCl_2$ mit einem so großen Ueberschuß an Al im elektrischen Ofen, daß sich sämtliches Cl als $AlCl_3$ verflüchtigen kann und noch die für die B. der Legierung nötige Menge Al im Ueberschuß vorhanden ist. Jüngst u. Mewes (*D. R.-P.* 157615 (1902); *C.-B.* **1905**, I, 194). — 3. Die technische Gewinnung von Legierungen des Al und Mg geschieht durch Elektrolyse feuerflüssiger Magnesiumhalogenverbindungen, wie Tachhydrit oder Carnallit, unter Anwendung einer aus Mg und Al bestehenden Legierung als Kathode, mit Hilfe welcher die Elektrolyse bereits unter Rotglut vorgenommen werden kann. Während der Elektrolyse wird Mg nachgetragen, wobei gleichmäßige Durchmischung stattfindet. Deutsche Magnalium-Ges. (*D. R.-P.* 121802 (1899); *C.-B.* **1901**, II, 155). — Wöhler glaubt in Legierungen der Zus. MgAl und Mg_4Al bestimmte Verbb. zu sehen. Die Legierungen von 66 bis 85 % Al sind schön silberweiß, brüchig, grobkörnig, gut feilbar und politurfähig, ihre Schmpp. liegen nahe demjenigen des Al. Sie sind in der Hitze glasig und daher schwer zu gießen; der Guß muß, da er sich an der Luft leicht entzündet, sofort mit Kohlepulver bedeckt werden. Bei langsamem Gießen oder beim Erkaltenlassen im Tiegel erhält man eine schwammige M., die grau ist und sich nicht wieder schmelzen läßt. Pécheux (*Compt. rend.* **138**, 1501; *C.-B.* **1904**, II, 412). Die Legierungen mit 10 bis 15 % sind nahezu silberweiß und sehr politurfähig. Ihre D. fällt mit steigendem Magnesiumgehalt; Bruch feinkörnig. Schmp. zwischen 600° und 700°; spez. Wärme noch etwas höher als diejenige des Al. Ausgezeichnetes Gußmaterial; mechanisch ebenso leicht zu bearbeiten wie Messing oder Rotguß. Das chemische Verhalten gleicht demjenigen des Aluminiums. Klaudy (*Oesterr. Chem. Ztg.* 2, 636; *Pharm. Post.* 32, (1899) 704; *C.-B.* **1900**, I, 245); vgl. auch Miethe (*St. u. Eisen* **20**, 921; *J. B.* **1900**, 397).

Legierungen von:	66	68	73	77	85 % Al	
besitzen $D.^{21}$:	2.244	2.275	2.324	2.373	2.474	Pécheux.

Erstarrungstemperatur von Gemischen verschiedenen Magnesiumgehaltes:

% Al:	100	90	80	70	60	50	45	40	35	30	25
Erstarrungstemp.:	650	585	530	432	450	462	445	450	455	424	356°

% Al:	20	15	10	5	0
Erstarrungstemp.:	432	432	437.5	595	635°.

Aus der hieraus konstruierten Kurve ergeben sich zwei Maxima bei 455 und 462°, den Verbb. Mg_2Al und MgAl entsprechend, sowie drei Minima, bei 356, 445 und 432°. Boudouard (*Compt. rend.* **132**, 1325; *C.-B.* **1901**, II, 90; *Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 5). — Mit den Resultaten von Boudouard ist das von Grube (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 225) aufgenommene Erstarrungsdiagramm von Mischungen von Mg und Al nicht im Einklang; aus demselben ergibt sich vielmehr als einzige Verb. der beiden Elemente eine Verb. der Zus. Mg_4Al_3, welche 54.51 % Mg enthält, während das Maximum bei 54.91 % Mg gefunden wurde. Diese Verb. bildet Mischkristalle mit Al, welche bis zu einem Eutektikum reichen, das sich ungefähr bei 35 % Mg befindet. Das Eutektikum zwischen Mg_4Al_3 und Mg liegt etwa bei einem Gehalt von 68 Gewichtsprozenten Mg. Die Untersuchung der Schliffe bestätigte dieses Resultat. — Die Legierungen mit 35 bis 55 % Mg geben beim Anschleifen vollkommen spiegelnde Flächen, da sie nur aus einer Kristallart (Mischkristalle) bestehen. Grube. Die von Grube erhaltenen Zahlenwerte sind in folgender Tabelle vereinigt:

Gew. % Al	Gew. % Mg	Atom % Al	Atom % Mg	Temp. der Knicke	Temp. der eutekt. Haltepunkte	Dauer der eutekt. Krist. in Sek.
—	100	—	100	Schmp. 650.9°.	Kristallisationszeit 125	
10	90	9.04	90.96	587.7	437.6	20
20	80	18.35	81.65	527.3	440.3	70
25	75	23.06	76.94	489.4	440.0	100
30	70	27.81	72.19	448.8	442.7	143
35	65	32.62	67.38	445.5	438.4	100
40	60	37.47	62.53	455.0	439.8	20
42.5	57.5	39.92	60.08	460.0	440.7	10
45	55	42.38	57.62	Ausscheid. d. Verb. Mg_4Al_3.	Krist.-Zeit 170 Sek.	
47.5	52.5	44.85	55.15	Beginn der	Kristallisation bei	462.0°
50	50	47.34	52.66	„ „	„ „	460.6°
55	45	52.35	47.65	„ „	„ „	458.6°
60	40	57.42	42.58	„ „	„ „	455.6°
65	35	62.54	37.46	—	450.5	170
70	30	67.71	32.29	481.9	450.6	120
75	25	72.95	27.05	514.7	452.0	90
80	20	78.24	21.76	546.6	453.5	65
90	10	89.00	11.00	608.9	451.6	10
100	—	100.00	—	Schmp. 657.0°.	Kristallisationszeit 140.	

Unterkühlungen bis 3°. Grube.

Erhöhung des Schmp. dieser Legierungen erzielt man durch Zusatz von Antimon. Deutsche Magnaliumgesellschaft (*D. R.-P.* 107868 (1899); *C.-B.* **1900**, I, 934). — Am besten zu bearbeiten sind solche Legierungen, welche auf 100 T. Al nicht weniger als 10 und nicht mehr als 30 % Mg, am vorteilhaftesten 25 % Mg enthalten. Zusatz weiterer Schwermetalle zu diesen Legierungen ist nur dann ohne Nachteil, wenn die D. reinen Aluminiums durch den Zusatz nicht überschritten wird. Wolff (*D. R.-P.* 105502 (1898); *C.-B.* **1900**, I, 80). — Diese Legierungen kommen unter dem Namen *Magnalium* in den Handel. Ihre Festigkeit steigt mit dem Gehalt an Mg, während ihre Dehnbarkeit damit fällt. Solches mit 2 bis 3 % Mg ist geeignet für Drahtzug, solches mit 5 bis 8 % als Walzmaterial, mit 12 bis 15 % als Gußmaterial, mit 20 bis 30 % für Lager und Instrumente, solches mit mehr als 30 % schließlich für Spiegelmaterial. Klaudy. Das Maximum der Sprödigkeit der Legierungen liegt bei einem Gehalt von 50 % der Komponenten. Boudouard.— Die Legierungen mit weniger als 10 % Mg, welche sich weniger gut bearbeiten lassen, erlangen bessere Eigenschaften, wenn man sie einem Verdichtungsprozeß unterwirft.

Dieser besteht in abwechselndem Kaltwalzen und Erhitzen auf 400 bis 500°; so behandelte Legierungen mit 3 bis 5% Mg sind recht brauchbar, und können auch ohne Schaden Zusätze von Sb oder As erhalten. Deutsche Magnaliumgesellschaft (*D. R.-P.* 113935 (1899); *C.-B.* 1900, II, 800). Den gleichen Effekt erreicht man auch durch plötzliches Abkühlen der geschmolzenen Legierung. Deutsche Magnaliumgesellschaft (*D. R.-P.* 119643 (1900); *C.-B.* 1901, I, 980).

Die Legierungen mit 66 bis 85% Al sind bei gewöhnlicher Temp. an der Luft unveränderlich. Verd. und konz. Säuren greifen lebhaft an, nur H_2SO_4 ist auf die Legierungen von höherem Aluminiumgehalt ohne Einwirkung. Destilliertes W. und H_2O_2 greift alle Legierungen an, besonders wenn sie angefeilt sind. Wss. KOH wirkt um so energischer, je reicher die Legierung an Al ist. Pécheux (*Compt. rend.* **138**, 1501; *C.-B.* **1904**, II, 412). W. wird durch die angefeilte Legierung zersetzt, wss. $CuSO_4$ noch lebhafter, wobei gleichzeitig das Mg auf das Salz einwirkt; Pécheux (*Compt. rend.* **140**, 1535; *C.-B.* **1905**, II, 211). Die Einw. erfolgt nach: $3Mg + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 3H_2$, sowie nach: $3CuSO_4 + Al_2 = Al_2(SO_4)_3 + 3Cu$. Reduktion des $CuSO_4$ findet bei angefeilten Legierungen nicht statt; solche von glatter Oberfläche überziehen sich im Laufe von zehn Stunden mit einer roten Kupferschicht. Pécheux (*Compt. rend.* **142**, 575; *C.-B.* **1906**, I, 1225).

b) $MgAl_4$. — Man behandelt eine Schmelze von 30% Mg und 70% Al mit k. HCl von 10% und wäscht sehr schnell mit W., dann mit A. aus. D. 2.58. Boudouard (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 48; *Compt. rend.* **133**, (1902) 1003). — Ueber die Existenz vgl. oben.

c) MgAl. — Darst. und Eigenschaften wie bei Mg_2Al unter Anwendung einer Legierung von 60% Mg und 40%, oder einer solchen von je 50%. Zur Reinigung zu schlämmen, die schwereren Anteile sind die reineren. D. 2.15. Boudouard. — Ueber die Existenz vgl. oben.

d) Mg_4Al_3. — Ueber die Existenz vgl. oben. — Silberweiß, außerordentlich brüchig. Größere Stücke lassen sich leicht zwischen den Fingern zerbrechen. Kristallisiert unter Blasenbildung. Grube.

e) Mg_2Al. — Man behandelt eine Legierung von 70% Mg und 30% Al mit k. 10%iger HCl oder 10%iger Lsg. von NH_4Cl. Der Rückstand wird anfangs mit verd. HCl, dann mit W., schließlich mit A. gewaschen; er oxydiert sich leicht. D. 2.03. Boudouard (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 47; *Compt. rend.* **133**, (1902) 1003). — Ueber die Existenz vgl. oben.

b)		Boudouard.	c)		Boudouard.	e)		Boudouard.
Mg	18.2	16.8—19.6	Mg	47.1	46.3—48.6	Mg	64.0	63.2—65.1
Al	81.8	80.4—83.2	Al	52.9	51.4—53.4	Al	36.0	34.9—36.7
$MgAl_4$	100.0		MgAl	100.0		Mg_2Al	100.0	

B. *Magnesiumaluminat.* MgO,Al_2O_3. — Natürlich als *Spinell* in regulären Oktaedern von D. 3.523 bis 3.585, Härte 8, durch Cr_2O_3 rot, oder durch andere Beimengungen grün, blau, gelb oder schwarz gefärbt. Vgl. Dana's Syst., 6. Aufl., S. 220, 1048. — 1. Zur Darst. von a) farblosem, b) rotem, c) blauem, oder d) schwarzem Spinell erhitzt man je 6 T. Al_2O_3, 6 T. B_2O_3 und 3 T. MgO für a) mit 1 T. $CaCO_3$, für b) mit 0.1 bis 0.15 T. Cr_2O_3, für c) mit 0.04 T. CoO und für d) mit 0.64 T. Fe_2O_3. Die gepulverten und gemischten Substanzen werden auf einer Unterlage von Platinblech in einer flachen Schale von unglasiertem Porzellan, welche in eine Thonkapsel eingesetzt ist, lange Zeit geglüht und bis zum völligen Erkalten darin belassen. Die M. wird nach dem Brennen zerkleinert und so lange mit h. konz. HCl behandelt, als diese noch H_3BO_3, Al_2O_3 und MgO löst; hierdurch werden die entstandenen Kristalle isoliert. Ebelmen (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, 213; 33, 34; *J. B.* 1847 u. 1848, 23; 1851, 12). — 2. Man erhitzt im elektrischen Ofen mittels 900 Amp. und 45 Volt eine Mischung von 200 g Al_2O_3 und 100 g MgO. Das Reaktionsprodukt wird zuerst mit HNO_3 ausgekocht und durch Schlämmen mit schweren Flüssigkeiten gereinigt. Dufau (*J. Pharm. Chim.* [6] **14**, 25;

C.-B. **1901**, II, 392). — 3. Bei der Einw. von dampfförmigem $AlCl_3$ auf glühendes MgO erhält man Kristalle von Spinell (und Korund). Besser noch erhitzt man ein Gemenge von $AlCl_3$, $MgCl_2$ und CaO auf Rotglut. DAUBRÉE (*Compt. rend.* **39**, 135; *J. B.* **1854**, 8). — 4. Man glüht in einem Graphittiegel auf starkem Koksfeuer fünf bis sechs Stunden lang eine Schicht MgO, über welcher sich eine solche von $AlCl_3$ und Kryolith befindet und welche ihrerseits mit MgO und Al_2O_3 bedeckt ist. Verwendet man statt des Gemenges von $AlCl_3$ und Kryolith nur den letzteren, so bildet sich kein Spinell, sondern nur Korund: dasselbe ist der Fall, wenn man ein Gemenge von MgO und Al_2O_3 in einem mit $CaFl_2$ ausgefütterten Graphittiegel glüht oder wenn man Magnesit mit Kryolith schmilzt. MEUNIER (*Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1887) 187; *Z. Kryst.* **14**, 630; *J. B.* **1888**, 561). — 5. Man mischt eine Lsg. von $MgCl_2$ und $AlCl_3$ mit grob gepulverter Holzkohle und Lampenruß und trocknet, wobei HCl entweicht. Darauf wäscht man das unveränderte $MgCl_2$ aus und erhitzt die M. in einem Dampfstrom. Nachdem man sie zu Kugeln geformt hat, welche auf 1 T. Oxyd $1^1/_4$ T. Kohle enthalten, erhitzt man sie in einem Strome eines neutralen Gases und dann 50 bis 500 Stunden im Strome von CO_2 auf helle Rotglut. Der Prozeß ist beendet, wenn nur wenig CO entweicht. Zur Darst. gefärbter Spinelle kann man Oxyde anderer Metalle beifügen. MORRIS (*Engl. Pat.* 18496; *J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 925; *J. B.* **1894**, 597). — 6. In kristallisierter Form durch Lösen in geschmolzenem Alkalimetaborat und Abrauchen des Lösungsmittels. GUERTLER (*D. R.-P.* 182200 (1904); *C.-B.* **1907**, I, 1518).

Bildet, nach 1) dargestellt, stark glänzende, reguläre Oktaeder, deren Kanten meist abgestumpft sind und welche Quarz ritzen. Die roten Kristalle besitzen D. 3.548, die blauen D. 3.542. Erstere verlieren, wie diejenigen des natürlichen Spinells, beim Erhitzen vor dem Lötrohr ihre Farbe, werden während des Erkaltens grün und sind nach völligem Erkalten wieder rot. EBELMEN. Nach 2) dargestellt bilden sie durchsichtige Oktaeder von der Härte des Quarzes; $D.^{15}$ 3.57. DUFAU. — Spezifische Wärme 0.194. KOPP. — Von HFl, HCl und H_2SO_4 nur schwer angreifbar, ebenso von Cl, Br, J; Fl greift in der Wärme an. Kohle reduziert selbst im elektrischen Ofen nicht; KOH und NaOH zersetzen leicht beim Schmelzen, Alkalikarbonate zersetzen jedoch nicht. DUFAU. — Spinell ist vor dem Lötrohr unschmelzbar. Mit der sechsfachen Menge $BaCO_3$ liefert er im heftigsten Gebläsefeuer eine völlig geschmolzene M. von kristallinischer Oberfläche, welche in HCl völlig löslich ist. Unl. in HNO_3, swl. in HCl, nur teilweise in konz. H_2SO_4, welche bis zum Verdampfen erhitzt wird. ABICH (*Pogg.* **23**, (1831) 316). Spinell löst sich in einer Mischung von 3 T. konz. H_2SO_4 und 1 T. W. bei zweistündigem Erhitzen, oder beim Kochen dieser Mischung mit HFl. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **81**, 108; *J. B.* **1860**, 640).

Al_2O_3 läßt sich im Essenfeuer nicht mit MgO zusammenschmelzen. Selbst bei einem Gehalt von nur $^1/_2$% MgO erhitzt es sich nach dem Glühen beträchtlich beim Befeuchten mit W. und hinterläßt beim Behandeln mit HCl ein schwer zersetzbares Magnesiumaluminat. BERZELIUS. Magnesiumaluminate mit höherem Gehalt an Mg ließen sich nach DUFAU's Methode nicht gewinnen, doch soll ein *basisches Aluminat* entstehen, wenn man gepulverten Magnesit, Kryolith und einen großen Ueberschuß von Al_2O_3 schmilzt; dasselbe soll aus weißen Nadeln bestehen, welche sich neben Korund in der Schmelze finden. MEUNIER (*Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1887) 187; *Z. Kryst.* **14**, 630; *J. B.* **1888**, 561). — $MgCl_2$ verhält sich beim Glühen mit Al_2O_3 wie $CaCl_2$. SOLVAY. — Mischt man gleiche Mol. eines Magnesium- und eines Aluminiumsalzes und fügt soviel NH_4Cl hinzu, daß das Mg in Lsg. bleiben müßte, so fällt auf Zusatz von NH_3 dennoch fast das gesamte Mg mit dem Aluminiumhydroxyd aus. ABICH (*Pogg.* **23**, (1831) 355). Nach FUCHS (*Schw.* **24**, (1818) 384) enthält der Nd. erhebliche Mengen von NH_3. — $Mg(OH)_2$ entzieht einer Lsg. von Kaliumaluminat einen Teil des Aluminiums, vielleicht auch des Kaliums. — Kaliumaluminat gibt mit $MgSO_4$ eine weiße, gallertartige Fällung, welche nach dem Waschen und Trocknen ein zartes Pulver bildet. Dieses erwärmt sich nach dem Glühen nicht merklich mit Wasser. — Gebranntes MgO verändert sich in wss. Kaliumaluminat nicht. — Das Gemenge gleicher Mol. Al_2O_3 und MgO bildet nach heftigem Glühen im Kohlenfeuer noch ein lockeres Pulver, welches beim Uebergießen mit W. stark zischt, erst nach dem Befeuchten lebhafter CO_2 aufnimmt und sich unter Wasserglaslösung nicht verändert. HELDT (*J. prakt. Chem.* **94**, (1865) 159).

C. *Magnesiumaluminiumsulfid.* MgS,Al_2S_3. — Eine Mischung von einem At. Mg und zwei At. Al wird im Windofen in einem Strome von Schwefel-

wasserstoff erhitzt. Die entstehende, geschmolzene M. ist kristallinisch, von rosafarbenem Bruch, regulär, d. h. analog dem Spinell. Beim Behandeln mit W., mit A. von 90 %, mit Essigsäure, welche mit A. verdünnt wurde, sowie auch mit sauerstofffreiem H_2O entwickelt die Verb. H_2S und zerfällt in rosafarbene Blättchen, welche bald dunkelgrün werden. Nach dem Trocknen im Vakuum oder an der Luft und nach dem Waschen mit A. und Ae. findet weitere Oxydation statt, wobei die Kristalle farblos werden. HOUDOUARD (*Compt. rend.* **144**, (1907) 1116).

D. *Magnesiumaluminiumsulfat.* a) $MgSO_4,Al_2(SO_4)_3,22H_2O$. — *Pickeringit.* Feine Nadeln von Seidenglanz oder Effloreszenzen. Ein Teil des MgO ist durch MnO ersetzt. Vgl. DANA's Syst., 6. Aufl., S. 953. RAMMELSBERG (*Mineralchemie*, 2. Aufl., 2, 273). — Sog. *Magnesiaalaun* findet sich auf den Philippinen in kristallinisch-blättrigen Massen oder langfaserigen Partien, die beim Umkristallisieren Kombinationen von Würfel und Oktaeder ergeben. Enthielt 37.76 SO_3, 12.60 Al_2O_3, 3.52 MgO, 0.91 CaO, 45.21 H_2O. FRENZEL (*Tschermak's Min. Mitt.* 1877, 303; *Z. Kryst.* 2, 629; *J. B.* **1877**, 1297).

b) $2MgSO_4,Al_2(SO_4)_3,28H_2O$. — *Pikralluminit, Pikrallumogen.* Anscheinend monokline, stalaktitische oder faserige Massen von rötlich-weißer Farbe. Enthält Spuren von K_2O und CoO. ROSTER (*Ber.* **10**, (1877) 293 (Korr.)).

c) $3MgSO_4,Al_2(SO_4)_3$. α) *Mit* 33 *Mol.* H_2O. — *Sonomait.* Farblos, seideglänzend. D. 1.604. Enthielt 38.78 % SO_3, 7.66 % Al_2O_3, 2.01 % FeO, 7.14 % MgO und 44.41 % H_2O. GOLDSMITH (*Z. Kryst.* **1**, 380; *J. B.* **1877**, 1297).

β) *Mit* 36 *Mol.* H_2O. — Kristallisiert, wenn man eine Lsg. von $MgSO_4$ und $Al_2(SO_4)_3$ bei Ggw. eines großen Säureüberschusses sich selbst überläßt. Warzenförmige Auswitterungen, die aus feinen Nadeln zusammengesetzt sind. KLAUER (*Ann.* **14**, (1835) 264).

		KLAUER.
3MgO	9.140	9.170
Al_2O_3	7.569	7.600
$6SO_3$	35.512	36.945
$36H_2O$	47.779	46.285
$3MgSO_4,Al_2(SO_4)_3,36H_2O$	100.000	100.000

E. *Magnesiumaluminiumfluorid.* — Durch Zusammenschmelzen von $MgCl_2$, Kryolith und NaCl erhält man nadelförmige Kristalle, welche 15.9 % Mg enthalten; ber. für $MgFl_2,AlFl_3$ 16.28 % Mg. RÖDER.

F. *Magnesiumaluminiumphosphat.* $MgO,Al_2O_3,P_2O_5.H_2O$. — Natürlich als *Lazulit*, in welchem das MgO z. T. durch FeO und CaO ersetzt ist. — Blaue Kristalle des monoklinen Systems. Härte 5 bis 6; D. 3.06. DANA's Syst., 6. Aufl., S. 798.

G. $2Al(OH)_3,MgCO_3$. — Man fügt langsam $MgH_2(CO_3)_2$ zu einer Lsg. eines Aluminates oder umgekehrt eine Aluminatlösung zu MgO oder $MgCO_3$, indem man gleichzeitig CO_2 einleitet. B. nach: $2KAlO_2 + MgH_2(CO_3)_2 + 2H_2O = Al_2O_3,MgCO_3,3H_2O + K_2CO_3$. — Weiße, hornähnliche M., ll. in Essigsäure. Als Beize verwendbar. LOEWIG (*D. R.-P.* 70175 (1892); *Ber.* **26**, (1893) (Ref.) 951).

H. *Natriummagnesiumaluminiumfluorid.* a) $3(^1/_6Na,^5/_6Mg)Fl,AlFl_3,H_2O$. — Entsteht bei dreimonatlichem Digerieren von Kryolithpulver mit konz. wss. $MgCl_2$ bei 100°. NOELLNER (*Z. geol. Ges.* **33**, (1881) 151).

b) $3(^1/_3Na,^2/_3Mg)Fl,AlFl_3,H_2O$. — Man erhitzt Kryolithpulver mit gesättigter Lsg. von $MgCl_2$ bei Ggw. von festem $MgCl_2$ im geschlossenen Rohr sechs Tage auf 180°. Das Rohr ist möglichst zu füllen, damit nicht in den Luftraum HCl entweicht; es würde sonst $NaAlO_2$ und $MgFl_2$ entstehen. NOELLNER.

b)		NOELLNER. (Mittel).
2Na	5.72	5.81
5Mg	14.93	14.72
4Al	13.68	13.79
24Fl	56.72	56.67
$4H_2O$	8.95	9.14
$3(^1/_6Na,^5/_6Mg)Fl,AlFl_3,H_2O$	100.00	100.13

b)		NOELLNER. (Mittel).
Na	11.14	11.08
Mg	11.62	11.54
Al	13.32	13.24
6Fl	55.20	55.08
H_2O	8.72	8.83
$3(^1/_3Na,^2/_3Mg)Fl,AlFl_3,H_2O$	100.00	99.77

J. *Calciummagnesiumaluminat.* — Das Gemisch gleicher Mol. der drei Oxyde sintert nach dem Glühen im Kohlefeuer zu einer „pulverförmigen“ M. zusammen, welche sich mit W. nicht erhitzt und unter Wasserglaslösung nicht erhärtet. HELDT.

K. *Natriumcalciummagnesiumaluminiumfluorid.* a) $3(^3/_{12}Na,^2/_{12}Ca,^7/_{12}Mg)Fl,AlFl_3,H_2O$. — Man erhitzt die Verb. H, b) sechs Tage im Rohr mit konz. wss. $CaCl_2$ auf 180°. NOELLNER.

b) $3(^3/_{12}Na,^4/_{12}Ca,^5/_{12}Mg)Fl,AlFl_3,H_2O$. — Man erhitzt die Verb. $3(^1/_3Na,^2/_3Ca)Fl,AlFl_3,0.5H_2O$ sechs Tage im Rohr mit konz. wss. $MgCl_2$. NOELLNER.

a)		NOELLNER. (Mittel).
6Na	8.30	8.33
2Ca	4.81	4.87
7Mg	10.11	10.23
8Al	13.24	13.31
48Fl	54.87	55.29
$8H_2O$	8.66	8.77
$3(^3/_{12}Na,^2/_{12}Ca,^7/_{12}Mg)Fl,AlFl_3,H_2O$	99.99	100.00

b)		NOELLNER. (Mittel).
6Na	8.15	8.28
4Ca	9.44	9.58
5Mg	7.08	7.17
8Al	12.99	12.88
48Fl	53.84	53.57
$8H_2O$	8.50	8.33
$3(^3/_{12}Na,^4/_{12}Ca,^5/_{12}Mg)Fl,AlFl_3,H_2O$	100.00	99.81

Aluminium und Beryllium.

Berylliumaluminat. BeO,Al_2O_3. — Natürlich als *Chrysoberyll* (*Cymophan, Alexandrit*), in rhombischen Kristallen, D. 3.5 bis 3.84, Härte 8.5, meist grün gefärbt, durchscheinend. DANA's Syst., 6. Aufl., S. 229, 1031. — 1. Man schmilzt in der beim Spinell (vgl. S. 694) angegebenen Weise eine Mischung von 12 T. Al_2O_3, 3.5 T. BeO, 10 T. $CaCO_3$ und 14 T. B_2O_3 sieben Tage im Porzellanofen. Bei der Behandlung der Schmelze mit HNO_3 bleiben außer seidenartigen Fasern von Aluminiumborat 5 bis 6 mm lange Kristalle von Chrysoberyll zurück. Dieselben sind durchsichtig, schwach grünlich, härter als Topas, D. 3.72 bis 3.759. Setzt man zu der Mischung etwas K_2CrO_4, so sind die Kristalle dunkelgrün. Unschmelzbar vor dem Lötrohr, unl. in h. konz. H_2SO_4. EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, 213; 33, 34; *J. B.* 1847 u. 1848, 23; 1851, 12). — 2. Man erhitzt 100 T. Al_2O_3, 50 T. BeO, 650 T. K_2SO_4 und 150 T. Kohle vier Stunden auf Kupferschmelzhitze; die sich leicht ablösende Schmelze wäscht man mit angesäuertem W., entfernt das überschüssige BeO mit H_2SO_4 und die überschüssige Kohle durch Glühen. HAUTEFEUILLE u. PERREY (*Compt. rend.* 106, 487; *J. B.* 1888, 556). — 3. Man vermischt 3 Mol. $AlFl_3$ mit 1 Mol. $BeFl_2$ und bringt das Gemenge in einen Kohletiegel, in den ein kleinerer Tiegel mit B_2O_3 eingesetzt wird. Hierauf erhitzt man einige Stunden auf Weißglut. Nach dem Erkalten ist der kleinere Tiegel mit Kristallen von Chrysoberyll bedeckt, die mehrere mm groß, farblos und durchscheinend sind. Ersetzt man das B_2O_3 durch SiO_2, so wird ein Gemenge von Chrysoberyll mit Aluminiumsilikat erhalten. DEVILLE u. CARON (*Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 104; *J. B.* 1858, 1). — 4. Man erhitzt ein Gemenge

eines Berylliumsalzes mit Kryolith und einem Silikat in einem Platintiegel, der in einem zweiten, größeren steht, dessen Deckel nicht vollständig schließt. Setzt man etwas $CrCl_3$ hinzu, so erhält man Kristalle von *Alexandrit*, welche wie die natürlichen, bei Tageslicht grün, bei künstlicher Beleuchtung farblos sind. LACROIY (*Z. Kryst.* **14**, 621; *Bull. soc. franç. minér.* **10**, 1887, 157; *J. B.* **1888**, 560). — Spez. Wärme: 0.2004. NILSON u. PETTERSSON (*Ber.* **13**, 1459; *Compt. rend.* **91**, 232; *J. B.* **1880**, 237).

		EBELMEN.
BeO	19.75	20.03
Al_2O_3	80.25	80.25
Fe_2O_3		0.14
BeO,Al_2O_3	100.00	100.42

Natürlicher Chrysoberyll enthält bis zu 5.56% Fe_2O_3, nach SEYBERT auch bis 2.97% TiO_2. Der grüne Chrysoberyll enthält 0.36% Cr_2O_3, 0.29% CuO und PbO. AWDEJEW. Analysen vgl. RAMMELSBERG (*Mineralchemie, Leipzig* **1875**, II, 129).

Fritz Ephraim.

Ergänzungen und Berichtigungen.

BARYUM.

Verarbeitung der Rohmaterialien. — Zu S. 2, Z. 11, v. o. — Um bei der Zers. des $BaCO_3$ bei Weißglut Umkehrung der Rk. nach: $BaCO_3 \rightleftharpoons BaO + CO_2$ zu vermeiden, vermischt man das Karbonat mit etwas BaO_2; der beim Erhitzen entweichende O führt das sich bildende CO_2 mit sich fort und verhindert gleichzeitig ein Zusammenfließen der Masse. Herzberg (*D. R.-P.* 195287, (1907); *C.-B.* **1908**, I, 1110).

Spektrum. — Zu S. 10, Z. 3 v. u. — Moore (*Ann. Phys.* [4] 25, 309; *C.-B.* **1908**, I, 1024). Hoeller (*Z. wiss. Phot.* **6**, 217; *C.-B.* **1908**, II, 143).

Qualitatives. — Zu S. 12. — Schärfe des Nachweises von Ba mit verschiedenen Reagentien, *α*) in wss. Lsg.; *β*) in $10^0/_0$ iger Lsg. von $SrCl_2, 6H_2O$:

	H_2SiFl_6	H_2SiFl_6 + A.	$SrSO_4$	$K_2Cr_2O_7$	$SrCrO_4$	K_2CrO_4,3%/0
α)	1/2500	1/20000	1/30000	1/100000	1/250000	1/2500000
β)	1/15	1/75	1/50	1/150	1/1000	1/15000

Der Nachweis erfolgt in allen Fällen innerhalb einiger Minuten. Caron u. Raquet (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 483; *C.-B.* **1908**, I, 1964). — Ueber mikrochemische Analyse vgl. Schoorl (*Chem. Weekblad* **5**, 31; *C.-B.* **1908**, I, 761).

Titrimetrische Bestimmung. — Zu S. 13, Z. 13 v. u. — Bei der Titration mit Kaliumstearat in einer CO_2-freien Lsg. gibt sich bei Ggw. von Phenolphtalein ein Ueberschuß von Kaliumstearat durch Rotfärbung zu erkennen. Blacher u. Jacoby (*Chem. Ztg.* **32**, 744; *C.-B.* **1908**, II, 726).

Baryumoxyd. — Zu S. 15, Z. 3 v. u. — Löst sich in Methylalkohol; die Lsg. trübt sich beim Erwärmen, klärt sich wieder beim Abkühlen und gibt nicht die Ionenreaktionen des Ba, da die entstehenden Verbb. z. T. kolloid sind; vgl. S. 19. Neuberg u. Rewald (*Biochem. Z.* **9**, (1908) 537; *Z. Chem. Ind. der Kolloide* **2**, (1908) 354).

Ozon wird beim Ueberleiten über eine 30 cm lange Schicht von BaO vollständig zerstört; kühlt man jedoch mit Ae. und fl. CO_2, so färbt sich das BaO gelblich, stärker als CaO dies unter gleichen Umständen tut. Vgl. ozonsaures Kalium, Bd. II, 1, S. 24. Manchot u. Kampschulte (*Ber.* **40**, (1907) 4984; *C.-B.* **1908**, I, 440).

Baryumhydroxyd. — Zu S. 16ff. — $Ba(OH)_2,8H_2O$ geht im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. innerhalb zehn Tagen in $Ba(OH)_2,H_2O$ über, welches im Verlaufe mehrerer Wochen sein Gewicht nicht ändert. Dasselbe Hydrat entsteht bei 15-stündigem Erhitzen von $Ba(OH)_2,8H_2O$ im H-Strome auf 45°, während bei 95° in einigen Stunden $Ba(OH)_2$ entsteht. Dieses schmilzt bei 325°, bleibt bis 600° unverändert und wird im H-Strom bei 660° innerhalb mehrerer Tage, bei 780° innerhalb zwei bis drei Stunden völlig wasserfrei.

Lösungswärme von:	$Ba(OH)_2,8H_2O$	$Ba(OH)_2,H_2O$	$Ba(OH)_2$	BaO
Kal.:	−14.50	+7.06	+11.40	+35.64

De Forcrand (*Compt. rend.* **147**, 165; *C.-B.* **1908**, II, 759). Bildungswärme: Ba + O = BaO + 125.86 Kal. De Forcrand (*Compt. rend.* **146**, 217; *C.-B.* **1908**, I, 1028).

Dissoziationsdruck des $Ba(OH)_2$ bei verschiedenen Tempp. nach Johnston (*Z. physik. Chem.* **62**, 330; *C.-B.* **1908**, II, 17):

Temp.:	630	710	789	870	951	998°
Druck in mm:	9.2	31.5	92	234	526	760

Daselbst auch über den Dissoziationsdruck von Hydraten des $Ba(OH)_2$.

Zu S. 20, Z. 7 v. o. — Aequivalentleitfähigkeit λ in reciproken Ohm bei der Konzentration C (Millimol pro l), sowie Ionisationsgrad in %:

λ	C.	18	25	50	75	100	128	156
	0.0	222	256	389	(520)	645	(760)	847
	2.0	215.0	—	359	—	591	—	—
	10.0	207.0	235.0	342	449	548	660	722
	50.0	191.1	215.1	308	399	478	549	593
	100.0	180.1	204.2	291	373	443	503	531
Ionisations-	0.01–n	93				85		85
grad	0.08–n	83				70		65

Nayer (*J. Chim. Phys.* **6**, 505; *C.-B.* **1908**, II, 1323).

Baryumdioxyd. — Zu S. 20, Z. 1 v. u. — Bei dem Verfahren von Siemens u. Co. können Explosionen vorkommen; um dieselben zu vermeiden führt man die Reaktionsmasse allmählich in Form eines fortlaufenden Stabes in den Reaktionsraum ein. Siemens u. Co. (*D. R.-P.* 200987 (1907); *C.-B.* **1908**, II, 737).

Zu S. 25, Abschnitt IV. — $Ba + O_2 = BaO_2 + 145.71$ Kal. De Forcrand.

Baryumnitrit. — Zu S. 30, Z. 9 v. o. — Absorptionsspektrum: Baly u. Desch (*J. Chem. Soc.* **93**, 1747; *C.-B.* **1908**, II, 1995).

Baryumnitrat. — Zu S. 30, Z. 20 v. u. — Zur Darst. erhitzt man die elektrolytisch hergestellte Lsg. von $Ca(NO_3)_2$ unter Dampfdruck und Umrühren mit fein gepulvertem $BaCO_3$. Puls, Krug u. Norddeutsche Chem. Fabrik Harburg (*D. R.-P.* 198861 (1907); *C.-B.* **1908**, II, 117).

Zu S. 31 u. 32. — D°., Gefrierpunktserniedrigung (Δ), Leitfähigkeit (μ) und ungefähre Dissoziation (α) der Lsg. bei 0° nach Jones u. Pearce (*Am. Chem. J.* **38**, (1907) 708). (m bedeutet g-Mol. im l; V bedeutet das Vol. in l, in welchem ein g-Mol. gelöst ist).

m	D°	Δ	V	μ_v	α
0.01	1.002031	0.05545	100	110.62	86.37
0.025	1.005224	0.12482	40	99.04	77.32
0.05	1.010591	0.23281	20	90.26	70.47
0.075	1.015671	0.32704	13.34	83.92	65.51
0.10	1.021143	0.42018	10	78.59	61.36
0.15	1.031770	0.59935	6.67	71.05	55.47
				μ_∞ 128.08	

Aequivalentleitfähigkeit λ in reziproken Ohm bei der Konzentration C (Millimol pro l), sowie Ionisationsgrad in %:

λ	C	18°	100°	156°	218°	281°	306°
	0.0	116.9	385	600	840	1120	1300
	2.0	109.7	352.0	536	715	828	824
	10.0	101.0	322.0	481	618	658	615
	40.0	88.7	280.0	412	507	503	448
	80.0	81.6	257.5	372	449	430	
	100.0	79.1	249.0				
Ionisations-	0.01—n	86.7	83.6	80	74	59	47
grad	0.08—n	70.1	66.9	62	53	38	

Nayer (*J. Chim. Phys.* **6**, 505; *C.-B.* **1908**, II, 1323).

Baryumhydrosulfid. — Zu S. 38, Z. 28 v. o. — Man leitet in die h. klare Lsg. von $Ba(OH)_2,8H_2O$ in der gleichen Menge W. drei Stunden lang einen Strom von H_2S, kühlt unter Durchleiten von H_2S ab und verdampft bei 15 mm Druck auf ein Drittel des Vol., wobei Kristallisation eintritt. Fischer u. Raske (*Ber.* **41**, (1908) 894).

Baryumsulfat. — Zu S. 41, Z. 27 v. u. — Große, dem natürlichen Schwerspat ähnliche Kristalle erhält man, wenn man die Lsg. von $BaSO_4$ in H_2SO_4 nicht abkühlt, sondern in der Siedehitze eindampft. Gaubert (*Compt. rend.* **145**, (1907) 877; *C.-B.* **1908**, I, 288).

Zu S. 41, Z. 11 v. u. — Schwerspat erleidet zwischen 500 und 1050° keine molekulare Umwandlung. Seine spezifische Wärme nimmt zwischen 150 und 500° regelmäßig von 0.115 bis 0.13 zu und bleibt zwischen 500 und 1050° konstant. Latschenko (*Compt. rend.* **147**, 58; *C.-B.* **1908**, II, 669).

Zu S. 44, Z. 17 v. u. — Absorbiert $KMnO_4$ (weniger als 0.1%), $FeCl_3$, $CoSO_4$ usw. Diese Stoffe geben mit Reagentien keine Rkk., beim Erhitzen verhalten sie sich jedoch wie bei Abwesenheit des $BaSO_4$. Wohlers (*Z. anorg. Chem.* **59**, 203; *C.-B.* **1908**, II, 661).

Zu S. 46, Z. 12 v. u. — *Kolloidale Lösung.* — Eine solche entsteht durch doppelte Umsetzung von Ba-Salzen mit Metallsulfaten in reinem Glycerin; auch durch nachherigen Zusatz großer Mengen W. wird kein Nd. ausgefällt. Frei von Elektrolyten erhält man die Lsg. durch Umsetzung einer Lsg. von 1 Mol. H_2SO_4 in 6 l Glycerin mit Baryumäthylat bis zur neutralen Rk. gegen Lackmus. Nach dem Verdünnen mit dem zehnfachen Vol. W. bleibt die Lsg. einen Tag lang ganz klar; nach drei- bis viertägigem Stehen, oder sofort beim Erwärmen, setzt sie einen flockigen oder kristallinischen Nd. von $BaSO_4$ ab. Ba-Salze üben auf die Beständigkeit der Lsg. eine schützende Wirkung aus, Salze anderer Metalle mit Ausnahme von $HgCl_2$ wirken jedoch fällend, ebenso Säuren, außer Essigsäure und Borsäure, progressiv mit der Basizität. Recoura (*Compt. rend.* **146**, 1274; *C.-B.* **1908**, II, 573).

$BaH_2(SO_4)_2$. — Zu S. 47, Z. 21 v. o. — Gibt in Lsg. von reiner H_2SO_4 eine Gefrierpunktserniedrigung, welche etwa der Hälfte des ber. Mol.-Gew. entspricht. Hantzsch (*Z. physik. Chem.* **61**, 257; *C.-B.* **1908**, I, 1241).

Zu S. 52, unter U) — Vor b) ist einzuschieben:

a[1]) *Baryumsulfimid.* $Ba(NSO_2)_2,2H_2O$. — Man sättigt eine Lsg. von Sulfimid mit $BaCO_3$ und versetzt mit Alkohol. Der ausfallende amorphe

Nd. verwandelt sich beim Erhitzen der Fl. in feine, glänzende Nädelchen. — Ll. in W., beim Kochen der Lsg. entsteht allmählich $BaSO_4$. Bei Zusatz von $AgNO_3$ zur wss. Lsg. fällt ein wl. Doppelsalz von $Ag(NSO_2)$ mit $Ba(NSO_2)_2$ aus. — Bei trockenem Erhitzen verlieren die Kristalle ihren Glanz, indem das Kristallwasser entweicht; erhitzt man sie schnell auf höhere Temp., so erfolgt vollständige Zers. unter Erglühen und Entwicklung von N und SO_2, während ein Rückstand von $BaSO_4$ und BaS bleibt. Traube (*Ber.* 26, (1893) 612).

	Berechnet.	Traube. Gefunden.	
Ba	41.84	41.47	42.00
N	8.51	8.61	
S	19.45	19.80	

Baryumfluorid. — Zu S. 57, Z. 29 v. o. — Schmp. 1280°. Beck (*Metallurgie* 5, 504; *C.-B.* 1908, II, 1235).

Baryumchlorid. — Zu S. 59, Z. 3 v. u. — Zersetzungsspannung bei 800° wahrscheinlich höher als 3.3 Volt. Arndt u. Willner (*Z. Elektrochem.* 14, 216; *C.-B.* 1908, I, 1872). Aequivalentleitfähigkeit von geschmolzenem $BaCl_2$ bei 900°: g-Aeq./l 30.5; Δ 56.1. Arndt u. Gessler (*Z. Elektrochem.* 14, 665; *C.-B.* 1908, II, 1406). — Unl. in wasserfreiem sowie in 5 % W. enthaltendem Pyridin, wl. in 7 % W. enthaltendem Pyridin. Kahlenberg u. Krauskopf (*J. Am. Chem. Soc.* 30, 1104; *C.-B.* 1908, II, 982).

Zu S. 61, Z. 29 v. o. — $D._4^{18}$ 3.090. Brill u. Evans (*J. Chem. Soc.* 93, 1442; *C.-B.* 1908, II, 1761).

Zu S. 63 ff., d). — D.°, Gefrierpunktserniedrigung (Δ), Leitfähigkeit (μ) und ungefähre Dissoziation (α) der Lsgg. bei 0° nach Jones u. Pearce (*Am. Chem. J.* 38, (1907) 700). (m bedeutet g-Mol. im l; V bedeutet das Vol. in Litern, in welchem 1 g-Mol. gelöst ist):

m	D.°	Δ	V	μ_v	α
0.01	1.001878	0.05463	100	120.01	90.87
0.025	1.00475	0.13398	40	111.15	84.16
0.05	1.00929	0.24770	20	105.78	80.09
0.075	1.01369	0.36128	13.33	100.69	76.24
0.10	1.01766	0.4792	10	99.92	75.65
0.25	1.0456	1.1669	4	92.18	69.79
0.40	1.0726	1.902	2.5	86.31	65.35
				μ_∞ 132.07	

Baryumjodid. — Zu S. 76, Z. 10 v. o. — $D._4^{25}$ 5.150. Baxter u. Brink (*J. Am. Chem. Soc.* 30, 46; *C.-B.* 1908, I, 926).

Auf S. 99, vor Z. 14 v. u. ist vor b) einzuschieben:

a[1]) BaB_4O_8. — Durch doppelte Umsetzung zwischen „Perborax", $Na_2B_4O_8$ (vgl. Bd. II, 1, S. 423) mit einem l. Ba-Salz. Löslich in Wasser. Jaubert (*D. R.-P.* 193559 (1904); *C.-B.* 1908, I, 907).

Baryumkarbonat. — Zu S. 102, Z. 7 v. u. — Bildungswärme: BaO,aq. + CO_2 (Gas) = $BaCO_3$ (fest) + 63.44 Kal. Bildungswärme bei hoher Temp. 51.70 Kal. De Forcrand (*Compt. rend.* 146, 511; *C.-B.* 1908, I, 1522).

Zu S. 103, Z. 25 v. o. — Witherit erleidet bei etwa 800° eine molekulare Umwandlung, welche mit einer Absorption von 3.75 Kal. pro g-Mol. verbunden ist. Latschenko (*Compt. rend.* 147, 58; *C.-B.* 1908, II, 669).

Zu S. 104, Z. 8 v. o. — Dissoziationstemperatur angenähert + 1842°. Siedetemperatur 1450°. De Forcrand.

Zu S. 105, Z. 13 v. u. — Die Löslichkeit des $BaCO_3$ in W. steigt durch Zusatz von NH_4Cl anfangs stark, dann schwächer, schließlich wieder stärker. KERNOT, D'AGOSTINO u. PELLEGRINO (*Gazz. chim. ital.* 38, I, 532; *C.-B.* 1908, II, 563).

Kolloides. — Zu S. 106, oben. — Das nach NEUBERG u. NEIMANN dargestellte dickflüssige Liquidum läßt sich im Vakuum weiter einengen und bildet dabei eine Gallerte, die auf Zusatz von CH_3OH unverändert wieder in Lsg. geht. Beläßt man die Gallerte länger im Vakuum, so trocknet sie zu einer zelluloidartigen, durchscheinenden M. ein, die sowohl Ba wie CO_2 enthält, aber mit CH_3OH nur zum Teil wieder in Lsg. geht. — Die methylalkoholische Lsg. läßt durch Fischblase weder gegen W. noch gegen Methylalkohol BaO oder CO_2 diffundieren; sie besitzt praktisch keine Leitfähigkeit; sie flockt aus, wenn man den CH_3OH mittels Diffusion durch W. ersetzt; sie zeigt im Ultramikroskop das für Kolloide typische Verhalten. NEUBERG u. REWALD (*Biochem. Z.* 9, (1908) 538; *Z. Chem. Ind. der Kolloide* 2, (1908) 354).

Baryumperkarbonat. $BaCO_4$. — Zu S. 107, D. — Baryumdioxydhydrat von etwa 30 % Wassergehalt wird in einem außen mit Eis gekühlten Gefäß bei 0 bis 5° langsam mit CO_2 gesättigt, bis keine Gewichtszunahme mehr eintritt. Ein zu schnelles Zuströmen des CO_2 ist zu vermeiden, da die hierbei eintretende Erhitzung die Verb. zersetzen würde. — Leicht gelb gefärbter Körper, der sich beim Erwärmen oder bei längerem Stehen an der Luft zersetzt. W. zersetzt nicht schnell, dagegen geben Säuren sofort H_2O_2, auch überschüssiges CO_2 gibt bei Ggw. von W. H_2O_2. Die Verb. ist daher als ein wahres Perkarbonat, nicht als eine Verb. mit Kristallwasserstoffperoxyd anzusehen. A. oder Ae. lösen kein H_2O_2 heraus. Die Zers. durch CO_2 erfolgt wahrscheinlich in zwei Phasen: I. $BaCO_4 + H_2O + CO_2 = Ba{<}^{HCO_4}_{HCO_3}$; II. $Ba{<}^{HCO_4}_{HCO_3} = BaCO_3 + H_2O_2 + CO_2$. WOLFFENSTEIN u. PELTNER (*Ber.* 41, (1908) 275).

		WOLFFENSTEIN u. PELTNER.	
BaO	71.83	72.07	72.61
CO_2	20.66	20.39	20.58
akt. O	7.51	7.53	6.81
$BaCO_4$	100.00	99.99	100.00

Baryumtartrat. — Zu S. 112, Z. 5 v. o. — Ueber den Einfluß der Zeit, Konzentration und Temp. auf die Zers. von Lsgg. des $BaH_4C_4O_6$ durch KCl, NaCl oder NH_4Cl vgl. CANTONI u. JOLKOWSKY (*Bull. soc. chim.* [4] 1, (1907) 1181; *C.-B.* 1908, I, 718).

Baryumcyanid. — Zu S. 113, oben. — Man erhitzt ein Gemisch von $BaCO_3$ bzw. BaO mit Kohle bei Ggw. von N auf höhere Temp. als zur B. von $Ba(CN)_2$ erforderlich ist und behandelt das so gebildete Gemisch von $Ba(CN)_2$ und BaN_2C während des Abkühlens mit kohlenstoffhaltigen Gasen, z. B. Kohlenwasserstoffen. Oder man geht direkt von BaN_2C aus und behandelt dies bei 600 bis 800° mit Kohlenwasserstoffen oder CO. BADISCHE ANILIN- u. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 197394 (1906); *C.-B.* 1908, I, 1748). — Ein Zusatz von mehr als 2 % $BaCl_2$ erniedrigt die Temp. der Cyanid- und Cyanamidbildung aus einem Gemisch von 1 Mol. $BaCO_3$, 3 Mol. Zuckerkohle und Stickstoff. Arbeitet man jedoch bei den Tempp., welche bei Abwesenheit des Zusatzes von $BaCl_2$ die günstigsten sind, so zeigt sich dieser Zusatz nicht förderlich, eher sogar hinderlich. KÜHLING u. BERKOLD (*Ber.* 41, 23; *C.-B.* 1908, I, 604). — Die B. von $Ba(CN)_2$ (im Gemisch mit BaN_2C) wird begünstigt durch Zusatz von Stickstofftitanverbindungen; der Kohlenstoff kann als Ruß, Kohle, Pech oder Kohlenwasserstoff zugeführt werden. Das sich bildende TiO_2 ist leicht wieder in Stickstofftitan oder Kohlenstoffstickstofftitan überführbar, so daß das Verfahren kontinuierlich betrieben werden kann. BADISCHE ANILIN- u. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 200986 (1907); *C.-B.* 1908, II, 838).

Auf S. 121 oben, vor „*Baryum und Natrium*“, ist einzuschieben:

Baryum und Cäsium.

A. *Cäsiumbaryumnitrit.* a) $CsBa(NO_2)_3$. — Man löst 50 g $Ba(NO_2)_2$ und 23.4 g $CsNO_2$ in 50 ccm H_2O und läßt über Nacht bei 0° stehen. Die Konzentration muß ziemlich genau innegehalten werden. — Farblose, rechtwinklige Prismen, 1 bis 1.5 cm lang. Löslich in Wasser. JAMIESON (*Am. Chem. J.* 38, (1907) 616).

		JAMIESON.	
$CsNO_2$	28.10	28.57	28.01
$Ba(NO_2)_2$	71.90	71.51	71.84
$CsBa(NO_2)_3$	100.00	100.08	99.85

b) $Cs_2Ba(NO_2)_4,H_2O$. — Kristallisiert ähnlich wie a) bei 0° aus Lsgg. von 8 bis 30 Mol. $CsNO_2$ auf 10 Mol. $Ba(NO_2)_2$. — Lange, glänzende, farblose, haarähnliche Kristalle, ll. in Wasser. JAMIESON.

			JAMIESON.	
$2CsNO_2$	59.18	59.19	59.82	59.83
$Ba(NO_2)_2$	37.86	38.16	36.82	
H_2O	2.96		3.14	
$Cs_2Ba(NO_2)_4,H_2O$	100.00		99.78	

Fritz Ephraim.

STRONTIUM.

Reindarstellung von Strontiumverbindungen — Zu S. 128, Z. 1 v. u. — 3. Man löst die Sr-Verb. in der zehnfachen Menge W., versetzt die Lsg. mit $^1/_{10}$ Vol. einer 3 %igen Lsg. von K_2CrO_4 und einer 1 %igen von $K_2Cr_2O_7$, filtriert den entstehenden Nd. nach 24 Stunden ab und trägt das Filtrat in eine Lsg. von Na_2CO_3 ein. Ist das Sr-Salz stark baryumhaltig, so kann man an Chromat sparen, wenn man zuerst mit pulverisiertem $SrSO_4$ digeriert. CARON u. RAQUET (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 493; *C.-B.* **1908**, I, 1965).

Darstellung des Metalls. — Zu S. 129, Z. 6 v. u. — Ueber elektrolytische Darst. in geschmolzenem Zustande wie bei Ca; vgl. S. 709. v. KÜGELGEN.

Nachweis. — Zu S. 133, Z. 11 v. u. — Ueber mikrochemische Analyse vgl. SCHOORL (*Chem. Weekblad* **5**, 31; *C.-B.* **1908**, I, 761).

Titrimetrische Bestimmung. — Zu S. 134, Z. 6 v. o. — Nach dem Verfahren von BLACHER u. JACOBY wie Baryum; vgl. S. 699.

Strontiumoxyd. — Zu S. 135, Z. 18 v. u. — Vgl. ferner BRÜGELMANN (*Z. anorg. Chem.* **59**, 248; *C.-B.* **1908**, II, 1092).

Zu S. 136, Z. 15 v. o. — Löst sich in Methylalkohol unter kaum bemerkbarer Erwärmung. Die Lsg. enthält im l 11.2 g SrO. Sie trübt sich beim Erhitzen und klärt sich wieder beim Erkalten. Sie gibt mit den üblichen Reagentien auf Sr kolloidale Ndd. oder Lsgg. NEUBERG u. REWALD (*Biochem. Z.* **9**, (1908) 540; *Z. Chem. Ind. der Kolloide* **2**, (1908) 354).

Strontiumhydroxyd. — Zu S. 136, Z. 20 v. u. — Löst sich in Methylalkohol ähnlich dem SrO (vgl. oben) zu einer Fl. von kolloiden Eigenschaften, die im l bei Zimmertemperatur 31.5 g SrO enthält. NEUBERG u. REWALD.

Zu S. 137, oben. — Dissoziationsdruck des $Sr(OH)_2$ bei verschiedenen Tempp. nach JOHNSTON (*Z. physik. Chem.* **62**, 330; *C.-B.* **1908**, II, 17):

Temp.:	452	524	597	670	742	778°
Druck in mm:	9.2	31.5	92	234	526	760

Daselbst auch über den Dissoziationsdruck von Hydraten des $Sr(OH)_2$. $Sr(OH)_2,8H_2O$ verliert im Vakuum im Laufe einer Woche 7 Mol. H_2O, zeigt aber erst nach einem Monat die konstante Zus. $Sr(OH)_2$. Beim Erhitzen im H-Strom auf 45 bis 50° erhält man nach zwei Stunden das Hydrat $Sr(OH)_2,H_2O$, nach einem Tage $Sr(OH)_2$. Die Existenz des Hydrates $Sr(OH)_2,H_2O$ läßt sich durch Verlangsamung der Entwässerung konstatieren. — Erhitzt man $Sr(OH)_2,8H_2O$ im H-Strom auf 95°, so erhält man nach zwei Stunden $Sr(OH)_2$.

Dieses schmilzt bei 375° und ist bis 500° völlig beständig; erst bei 540° verliert es abermals W. und liefert dann wahrscheinlich Gemische verschiedener Hydrate von ziemlich gleicher Dampfspannung; im Mittel enthielt es nach 7 bis 8 Stunden noch 0.14 Mol. auf 1 Mol. SrO. Erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 850° erhält man SrO völlig wasserfrei als weiße, voluminöse, amorphe Substanz.

Lösungswärme von:

$Sr(OH)_2,8H_2O$	$Sr(OH)_2,H_2O$	$Sr(OH)_2$	$SrO,0.14H_2O$	SrO
—14 27 Kal.	+5.26 Kal.	+10.33 Kal.	+26.10 Kal.	+29.76 Kal.

De Forcrand (*Compt. rend.* **147**, 165; *C.-B.* **1908**, II, 759). — Bildungswärme Sr + O = SrO + 137.60 Kal. De Forcrand (*Compt. rend.* **146**, 217; *C.-B.* **1908**, I, 1028).

Strontiumdioxyd. — Zu S. 138, Z. 9 v. o. — Sr + O_2 = SrO_2 + 152.10 Kal. De Forcrand.

Strontiumnitrat. — Zu S. 140, Z. 10 v. u. — Nach dem Verf. von Puls, Krug u. Cons. wie $Ba(NO_3)_2$, vgl. S. 700.

Zu S. 141 u. 142. — D.°, Gefrierpunktserniedrigung (Δ), Leitfähigkeit (μ) und ungefähre Dissoziation (α) der Lsgg. bei 0° nach Jones u. Pearce (*Am. Chem. J.* **38**, (1907) 704). (m bedeutet g-Mol. im l; V bedeutet Vol. in Litern, in welchem 1 g-Mol. gelöst ist):

m	D.°	Δ	V	μ_v	α
0.01	1.001525	0.05717	100	111.14	88.47
0.025	1.004207	0.1304	40	100.95	80.36
0.05	1.008391	0.2402	20	94.12	74.92
0.075	1.012646	0.3492	13.34	89.26	71.06
0.10	1.016834	0.4587	10	86.16	68.59
0.25	1.04201	1.0812	4	73.59	58.58
0.5	1.08312	2.0849	2	61.34	48.83
0.75	1.12386	3.0453	1.33	52.77	42.01
1.00	1.16354	3.9983	1	45.69	36.37
				μ_∞ 125.62	

Strontiumsulfat. — Zu S. 148, Z. 9 v. o. — Große, dem natürlichen Cölestin ähnliche Kristalle erhält man, wenn man die Lsg. von $SrSO_4$ in H_2SO_4 in der Siedehitze abdampft. Gaubert (*Compt. rend.* **145**, (1907) 877; *C.-B.* **1908**, I, 288).

Zu S. 148, Z. 25 v. u. — Ueber das Adsorptionsvermögen vgl. Wohlers (*Z. anorg. Chem.* **59**, 203; *C.-B.* **1908**, II, 661).

Zu S. 150, Z. 23 v. o. Zu β). — *Gelatinöses.* — Eine methylalkoholische Lsg. von SrO gibt beim Versetzen mit wss. H_2SO_4 von 20% Flocken von gelatinösem $SrSO_4$. Die filtrierte M. ist gallertartig, nach dem Trocknen bröcklig. Neuberg u. Rewald (*Biochem. Z.* **9**, (1908) 541; *Z. Chem. Ind. der Kolloide* **2**, (1908) 354).

		Neuberg u. Rewald.
Sr	47.71	47.65
SO_4	52.29	52.03
$SrSO_4$	100.00	79.68

Strontiumfluorid. — Zu S. 154, Z. 18 v. u. — Schmp. 1190°. Bildet Mischkristalle mit $BaFl_2$. Beck (*Metallurgie* **5**, 504; *C.-B.* **1808**, II, 1235).

Strontiumchlorid. Zu S. 156, Z. 27 v. o. — Zersetzungsspannung bei 800°: 3.40 Volt. Arndt u. Willner (*Z. Elektrochem.* **14**, 216; *C.-B.* **1908**, I, 1873). Aequivalentleitfähigkeit von geschmolzenem $SrCl_2$ bei 900°: g-Aeq. 1 34.0; Δ 58.2. Arndt u. Gessler (*Z. Elektrochem.* **14**, 665; *C.-B.* **1908**, II, 1406).

Zu S. 156, Z. 24 v. u. — Wl. in wasserfreiem Pyridin, löslich in Pyridin, welches drei oder mehr Vol-% W. enthält. KAHLENBERG u. KRAUSKOPF (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1104; *C.-B.* **1908**, II, 982).

Zu S. 158 und 159. — D.°, Gefrierpunktserniedrigung (Δ), Leitfähigkeit (μ) und ungefähre Dissoziation (α) der Lsgg. bei 0° nach JONES u. PEARCE (*Am. Chem. J.* **38**, (1907) 696): (m bedeutet g-Mol. im l; V bedeutet Vol. in l, welches 1 g-Mol. enthält).

m	Δ	D.°	V	μ_v	α
0.01	0.05273	1.0012284	1100	128.57	
0.02937	0.1550	1.0038396	550	127.99	
0.03987	0.2026	1.0053832	100	115.64	89.37
0.5011	0.2476	1.007028	34.04	106.10	82.56
0.7077	0.3472	1.00956	25.08	103.26	80.32
0.10	0.48904	1.013205	19.93	101.04	78.08
0.25	1.1957	1.034433	14.03	98.06	76.27
0.50	2.5339	1.068379	10	95.98	74.17
0.75	4.0989	1.101760	4	88.07	68.59
1.00	5.9211	1.135423	2	82.18	63.96
			1.333	74.86	58.30
			1.0	71.23	55.47
				μ_∞ 128.57	

Strontiumjodid. — Zu S. 165, Z. 11 v. o. — D_4^{22} 4.549. BAXTER u. BRINK (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 46; *C.-B.* **1908**, I, 926).

Strontiumphosphat. $SrHPO_4$. — Auf S. 170, hinter Z. 18 v. u. ist einzuschieben:

β) Gelatinöses. — Entsteht wie das gelatinöse Sulfat (vgl. S. 706) unter Anwendung von wss. H_3PO_4, welche bis zur Neutralität gegen Phenolphtalein zu methylalkoholischem SrO gesetzt wird. Gelatinöses Gerinnsel. — Die Darst. des gelatinösen $Sr_3(PO_4)_2$ gelang bisher nicht. NEUBERG u. REWALD.

	Berechnet.	NEUBERG u. REWALD. Gefunden.
Sr	50.47	49.87
P	17.85	17.20

Strontiumkarbonat. — Zu S. 177, Z. 13 v. u. — Bildungswärme: SrO, aq + CO_2 (Gas) = $SrCO_3$ (fest) + 57.30 Kal. Bildungswärme bei hoher Temp.: 46.70 Kal. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **146**, 511; *C.-B.* **1908**, I, 1522).

Zu S. 178, Z. 23 v. o. — Angenäherte Dissoziationstemperatur: +1637°. Siedetemperatur: 1284°. DE FORCRAND.

Zu S. 178, Z. 1 v. u. — Läßt man 1 Mol. $SrCO_3$ mit W. überschichtet mit einer konz. Lsg. von 1 Mol. KCl 4 Monate lang am Licht stehen, so erfolgt Umsetzung, derart, daß die Lsg. beim Versetzen mit K_2CO_3 wieder einen Nd. von $SrCO_3$ gibt. DE CONINCK u. ARZALIER (*Bull. Acad. Belg.* **1908**, 607; *C.-B.* **1908**, II, 1092).

Auf S. 179 vor Z. 20 v. o. ist einzuschieben:

b) *Kolloides.* — Leitet man in eine methylalkoholische Lsg. von $Sr(OH)_2,8H_2O$ einen starken Strom von CO_2, so tritt keine Fällung ein, doch braust die Lsg. bei Zusatz von Mineralsäuren stark auf und gibt mit H_2SO_4 einen Nd. von kristallinischem $SrSO_4$. — Verwendet man jedoch eine methylalkoholische Lsg. von SrO, so bewirkt eintretendes CO_2 zuerst eine Trübung, die bald verschwindet, während bei weiterem Durchleiten von CO_2 kristalloide Fällung eintritt. NEUBERG u. REWALD.

Strontiumoxalat. — Zu S. 180, unten. — *β) Gelatinöses.* $SrC_2O_4,2H_2O$. — Man setzt zu einer methylalkoholischen Lsg. von SrO eine ebensolche von $H_2C_2O_4$ und wäscht die sich ausscheidenden dichten Flocken mit CH_3OH. Bleibt auch nach dem Trocknen amorph; erlangt schwer Gewichtskonstanz. NEUBERG u. REWALD.

	Berechnet.	NEUBERG u. REWALD. Gefunden.
Sr	41.41	41.42
$H_2C_2O_4$	46.54	46.23

Auf S. 185, vor Kapitel „*Strontium und Natrium*“ ist einzuschieben:

Strontium und Cäsium.

Cäsiumstrontiumnitrit. $CsSr(NO_2)_3,H_2O$. — Aus einer konz. Lsg. von 10 Mol. $Sr(NO_2)_2$ und 4 Mol. $CsNO_2$. Hemimorphe Nadeln. — Eine andere Doppelverbindung konnte nicht erhalten werden. JAMIESON (*Am. Chem. J.* 38, (1907) 617).

		JAMIESON.
$CsNO_2$	47.53	47.41
$Sr(NO_2)_2$	47.66	47.01 (Diff.)
H_2O	4.80	5.58
$CsSr(NO_2)_3,H_2O$	99.99	100.00

Fritz Ephraim.

CALCIUM.

Verarbeitung der Rohmaterialien. — Zu S. 190, Z. 16 v. o. — 6. Das vielfach als Nebenprodukt abfallende $CaCl_2$ verarbeitet man auf HCl und $CaFl_2$, indem man es nach $CaCl_2 + H_2SiFl_6 = CaSiFl_6 + 2HCl$ umsetzt. Die Lsg. wird alsdann zur Trockne verdampft und so lange erhitzt, bis sich das $CaSiFl_6$ in $CaFl_2$ und $SiFl_4$ zerlegt hat, aus welchem man H_2SiFl_6 regeneriert. SCHOLLMEYER (*D. R.-P.* 191830 (1907); *C.-B.* **1808**, I, 314).

Darstellung des Metalls. — Zu S. 191, Z. 18 v. o. — In geschmolzenem Zustande kann man Ca elektrolytisch abscheiden, wenn die Kathode in den unteren Teil des Elektrolyten taucht und wenn das von hier aufsteigende Metall gekühlte Zonen passiert; es erstarrt dann erst an der Oberfläche. Die Ausführung des Verf. wird um so leichter, je größer der Apparat ist. v. KÜGELGEN (*Z. Elektrochem.* **14**, 143; *C.-B.* **1908**, I, 1602).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 193, Z. 27 v. u. — Spezifische Wärme zwischen der Temp. der fl. Luft und Zimmertemperatur: 0.156. NORDMEYER (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* **6**, 202; *C.-B.* **1908**, I, 1826).

Chemisches Verhalten. — Zu S. 193ff. — Reagiert mit $C_2H_5NH_2$ erst über 250°, bildet aber nur CaH_2 und Ca_3N_2. ERDMANN u. VAN DER SMISSEN (*Ann.* **361**, 32; *C.-B.* **1908**, II, 18).

Als Trockenmittel für Alkohole ist metallisches Ca nur mit Vorsicht zu gebrauchen, da nach einer halben Stunde häufig stürmische Entwicklung von H und B. von Alkoholat erfolgt. Auch auf Ketone wirkt Ca ein. PERKIN, PRATT u. LAW (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 304, 308; *C.-B.* **1908**, I, 1610).

Spektrum. — Zu S. 197, Z. 4 v. o. — WALTER (*Physikal. Z.* **9**, 233; *C.-B.* **1908**, I, 1523) (Bandenspektrum des $CaFl_2$). MUSENBACH (*Z. wiss. Phot.* **6**, 258; *C.-B.* **1908**, II, 573) (Bogenspektrum des $CaCl_2$). HEMSALECH u. DE WATTEVILLE (*Compt. rend.* **147**, 188; *C.-B.* **1908**, II, 930).

Qualitativer Nachweis. — Zu S. 199, Z. 16 v. o. — Ueber mikrochemischen Nachweis vgl. SCHOORL (*Chem. Weekblad* **5**, 31; *C.-B.* **1908**, I, 761).

Titrimetrische Bestimmung. — Zu S. 200, Z. 4 v. o. — Nach dem Verfahren von BLACHER u. JACOBY, wie Baryum; vgl. S. 699.

Calciumhydrid. — Zu S. 201 u. 202. — Ueber die technische Ausführung der Gewinnung von H aus CaH_2 und Wasser vgl. JAUBERT (*D. R.-P.* 198303 (1907); *C.-B.* **1908**, I, 1955). — Liefert mit N bei 500° bis 800° keine nachweisbare Mengen NH_3. ERDMANN u. VAN DER SMISSEN (*Ann.* **361**, 32; *C.-B.* **1908**, II, 19). — CO reagiert mit CaH_2 bei

300^0 bis 400^0 nicht, bei höherer Temp. unter B. von CH_4, mit höherer Temp. steigt die Ausbeute an Methan, nimmt aber später wieder ab. Die Rk. verläuft α) nach: $3CaH_2 + 3CO = CH_4 + 2C + H_2$ und β) nach: $CaH_2 + 2C = CaC_2 + H_2$. — In ähnlicher Weise reagiert CO_2 mit CaH_2 nach: $2CO_2 + 4CaH_2 = CH_4 + 4CaO + C + 2H_2$, doch bildet sich auch Calciumformiat und -oxalat. — Auch mit Ruß verriebenes CaH_2 liefert beim Erhitzen CH_4 und andere Produkte. MAYER u. ALTMAYER (*Ber.* **41**, 3074; *C.-B.* **1908**, II, 1243).

Calciumoxyd. — Zu S. 203, Z. 18 v. u. — Ueber die Herstellung von kristallisiertem CaO durch Glühen von $Ca(NO_3)_2$ vgl. BRÜGELMANN (*Z. anorg. Chem.* **59**, 248; *C.-B.* **1908**, II, 1092).

Zu S. 204, Z. 5 v. o. — Erleidet bei 405 bis 410^0 eine Umwandlung unter Absorption von 280 cal. LATSCHENKO (*Compt. rend.* **147**, 58; *C.-B.* **1908**, II, 669).

Zu S. 204, Z. 16 v. o. — Ueber die Aussendung von Ionen durch glühendes CaO vgl. DEININGER (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* **5**, 674; *C.-B.* **1905**, I, 326).

Zu S. 204, Z. 29 v. o. — Löst sich in wasserfreiem Methylalkohol bei längerem Schütteln zu einer im durchscheinenden Licht klaren, im auffallenden opaken Fl. von 1.125 g CaO im Liter. Die Lsg. ist kolloidal; sie läßt gegen CH_3OH oder W. kein CaO diffundieren und gibt mit den gewöhnlichen Reagentien auf Ca keine oder gallertartige Ndd. Vgl. besonders $CaSO_4$ und $CaCO_3$, S. 712, 716. Auch mit Aethylalkohol gibt CaO eine ähnliche Lsg. NEUBERG u. REWALD (*Biochem. Z.* **9**, (1908) 545; *Z. Chem. Ind. der Kolloide* **2**, (1908) 354).

Calciumhydroxyd. — Zu S. 206, oben. — Dissoziationsdruck des $Ca(OH)_2$ bei verschiedenen Tempp. nach JOHNSTON (*Z. physik. Chem.* **62**, 330; *C.-B.* **1908**, II, 17):

Temp.:	369	408	448	488	527	547^0
Druck in mm:	9.2	31.5	92	234	526	760

Zu S. 208, oben. — Die Löslichkeit des $Ca(OH)_2$ in wss. KCl ist anfangs größer als in W. und sinkt dann bei einem Gehalt von 4 g-Mol. KCl wieder auf den Wert des reinen Wassers. KERNOT, D'AGOSTINO u. PELLEGRINO (*Gazz. chim. ital.* **38**, I, 532; *C.-B.* **1908**, I, 563).

Zu S. 208, Z. 23 v. u. — Ueber ein Komplexsalz mit Glycerin vgl. GRÜN u. BOCKISCH (*Ber.* **41**, 3465; *C.-B.* **1908**, II, 1718).

Zu S. 208, Z. 4. v. u. — Die Rk. zwischen $Ca(OH)_2$ und S beim Kochen mit W. verläuft nach THATCHER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 63; *C.-B.* **1908**, I, 2011) ausschließlich nach: $3Ca(OH)_2 + 12S = CaS_2O_3 + 2CaS_5 + 3H_2O$, gleichgültig, ob ein Ueberschuß von S oder von $Ca(OH)_2$ angewandt wird. In letzterem Falle entsteht allerdings später ein Oxysulfid in gelben Kristallen. Die B. von $CaSO_4$ oder $CaSO_3$ ist erst auf Oxydation der beiden Hauptbestandteile zurückzuführen. THATCHER.

Calciumnitrid. — Zu S. 210, Z. 4 v. u. und S. 211, Z. 6 v. o. — Läßt sich am bequemsten darstellen durch Schmelzen von Calciumstücken in einem eisernen Tiegel und Einleiten eines lebhaften Stromes von Stickstoff. — Liefert mit H bei 500 bis 800^0 keine nachweisbare Menge NH_3. ERDMANN u. VAN DER SMISSEN (*Ann.* **361**, 32; *C.-B.* **1908**, II, 18).

Calciumammonium. — Zu S. 211, unten. — Während die Nichtexistenz von Verbb. der Alkalimetalle mit NH_3 als erwiesen betrachtet werden

kann, bildet Ca in der Tat eine Verb. mit NH_3. Eine Lsg. von Ca in fl. NH_3 scheidet sich in zwei fl. Phasen. Die konzentriertere besitzt bei —32.5° einen konstanten Dampfdruck von entweder 47.2 oder 76 cm, je nachdem, ob sie mit der anderen fl. Phase oder mit dem festen Bodenkörper im Gleichgewicht steht. Bei dauerndem Entzug von NH_3 fällt der Dampfdruck plötzlich auf 1.8 mm und es scheidet sich metallisches Ca aus. Bei dieser sprunghaften Aenderung der Eigenschaften besitzt die M. die Zus. $Ca(NH_3)_6$ (nicht $Ca(NH_3)_4$, wie Moissan angegeben hatte). Die Verb. besitzt dieselben optischen Eigenschaften wie die Lsg. und metallisches Leitvermögen. Kraus (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 653; *C.-B.* **1908**, II, 930.)

Auf S. 212 oben vor E) ist einzuschieben:

E[1]) *Calciumsalz des Hydroxylamins.* $Ca(O.NH_2)_2$. — Die S. 212 angeführte Verb. CaO,NH_2OH ist wahrscheinlich ein molekulares Gemisch von $Ca(OH)_2$ und $Ca(ONH_2)_2$. — Metallisches Ca reagiert mit $NH_2.OH$ von 75 % unter Erhitzung und baldiger Explosion. Mit 100 % igem NH_2OH verläuft jedoch die Rk. bei Kühlung mit 5° warmem W. ruhig. Stärkere Kühlung ist nicht anwendbar, da das $NH_2.OH$ in unterschmolzenem Zustande zur Rk. zu bringen ist. Das Ca ist dezigrammweise in Form feiner Späne allmählich einzutragen; der Zusatz ist zu unterbrechen, sobald sich Geruch nach NH_3 bemerkbar macht. Wenn die feste Verb. sich auszuscheiden beginnt, so wird mit der zehnfachen Menge völlig wasserfreiem A. verdünnt, wobei die Verb. ausfällt; diese wird sodann mit A. ausgewaschen und noch feucht über H_2SO_4 gebracht. — Rein weißes, trockenes, amorphes Pulver. Viel explosiver als freies NH_2OH; wenige mg explodieren bei etwa 180° mit dem Getöse eines Kanonenschusses. — W. zersetzt vollkommen in $Ca(OH)_2$ und NH_2OH; schon Luftfeuchtigkeit zersetzt. Ebler u. Schott (*J. prakt. Chem.* [2] **78**, (1908) 323).

	Berechnet.	Ebler u. Schott. Gefunden.		
Ca	38.52	37.7	36.7	37.1
NH_2OH	63.4	57.7	57.0	

Bei 10 Minuten langem Liegen an der Zimmerluft verlor die Verb. bereits 4.1 % NH_2OH.

Calciumnitrat. — Zu S. 215 und 216. — D.°, Gefrierpunktserniedrigung (Δ), Leitfähigkeit (μ) und ungefähre Dissoziation (α) der Lsgg. bei 0° nach Jones u. Pearce (*Am. Chem. J.* **38**, (1907) 702). (m bedeutet g-Mol. im l; V bedeutet das Vol. in Litern, in welchen 1 g-Mol. gelöst ist):

m	D°	Δ	V	μ_v	α
0.0125	1.001846	0.072	80	108.60	85.72
0.025	1.003166	0.1303	40	102.78	81.13
0.05	1.00604	0.2405	20	96.28	76.00
0.125	1.01523	0.5752	8.0	85.72	67.66
0.25	1.03074	1.1424	4.0	77.64	61.28
0.5	1.06011	2.2860	2.0	66.54	52.52
0.75	1.08874	3.484	1.333	58.32	46.03
1.0	1.11751	4.766	1.0	51.30	40.49
1.5	1.17375	7.616	0.6667	40.24	31.75
				μ_∞ 126.69	

Calciumsulfid. — Zu S. 220, Z. 16 v. u. — Gewisse Arten von phosphoreszierendem CaS färben sich am Licht violett; dieser Farbwechsel ist von der Phosphoreszenz unabhängig und ist nicht die Wirkung einfacher chemischer Rkk., sondern eine direkte chemische Wirkung des Lichtes. Mourelo (*Arch. phys. nat.* [4] **25**, 15; *C.-B.* **1908**, I, 1522). — Ueber Triboluminineszenz vgl. Karl (*Compt. rend.* **146**, 1104; *C.-B.* **1908**, II, 217).

Zu S. 220, unten. — Verreibt man CaS und PbO gut im Mörser und erhitzt, so kommt das Gemenge zum Glühen, welches sich auch nach Fortnahme der Flamme fortsetzt. Das erkaltete Gemenge ist grau infolge eines Gehaltes an PbS. Erhitzt man dasselbe weiter, so verflüchtigt sich etwas SO_2 und es bildet sich PbO und $CaSO_4$. Das Gemenge von CaS und PbO färbt sich auch schon bei gewöhnlicher Temp. hellgrau infolge von B. von PbS. RICHTER (*Chem. Ztg.* **32**, 632; *C.-B.* **1908**, II, 835).

Calciumsulfat. — Zu S. 229, Z. 18 v. u. — Trocknet man eine schwach chlorwasserstoffsaure Lsg. von $CaSO_4$ schnell ein, so erhält man mikroskopische Kriställchen von Anhydrit, die erst beim Befeuchten mit reinem W. in Gips übergehen. BERG (*C.-B. f. Min. u. Geol.* **1907**, 688; *C.-B.* **1908**, I, 64).

Zu S. 231, γ). — Beschleunigung der Hydratisierung von totgebranntem Gips kann man erreichen durch Zusatz der für Halbhydrat ber. Menge W. und Behandeln unter starkem Druck. Beimischung von Keimen von Gips oder Halbhydrat ist vorteilhaft, ebenso Zusatz von Katalysatoren, wie NaCl. LINCK (*D. R.-P.* 194316 (1907); *C.-B.* **1908**, I, 1124). — Verzögernd auf das Abbinden des Gipses wirkt bereits 0.1 bis 1 % eines Alkaliphosphates, z. B. $(NH_4)NaHPO_4$. MENDHEIM (*D. R.-P.* 198100 (1907); *C.-B.* **1908**, I, 1912). — Die Hydratationsgeschwindigkeit des Halbhydrates wird beschleunigt durch Erhöhung der Löslichkeit. In diesem Sinne wirken NaCl verd., KCl, KBr, KJ, NH_4Cl, NH_4Fl, $MgCl_2$, $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3, $Mg(NO_3)_2$, Na_2SO_4 konz., $(NH_4)_2SO_4$ konz., $MgSO_4$ konz., $Al_2(SO_4)_3$ konz., $Na_2S_2O_3$, HCl, HNO_3, H_2SO_4, Rohrzucker. Die Löslichkeit wird verringert und daher die Hydratationsgeschwindigkeit herabgesetzt durch $CaCl_2$, NaCl konz., Na_2SO_4 verd., $(NH_4)_2SO_4$ verd. und C_2H_5OH. Die Hydratation wird ferner beschleunigt durch $AlCl_3$, $K_2Cr_2O_7$; verringert durch Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$, $B(OH)_3$, $Na_2B_4O_7$, NaOH, KOH, $CH_3CO_2(NH_4)$ und Na_2HPO_4. ROHLAND (*Z. Elektrochem.* **14**, 421; *C.-B.* **1908**, II, 1091).

Zu S. 235, Z. 9 v. u. — Ueber das Absorptionsvermögen vgl. WOHLERS (*Z. anorg. Chem.* **59**, 203; *C.-B.* **1908**, II, 661).

Zu S. 242, δ). — $CuSO_4$ vermindert in verd. und erhöht in konz. Lsg. die Löslichkeit des Gipses. Bei 25° liegt ein Minimum der Löslichkeit bei einer Konzentration von 30 g $CuSO_4$ im l, (1.7 g $CaSO_4$), worauf ein ziemlich starkes Ansteigen bis zur Konzentration von etwa 150 g $CuSO_4$ im l stattfindet (2.05 g $CaSO_4$), welches schließlich einem sanfteren Ansteigen Platz macht bis bei 225 g $CuSO_4$ 2.08 g $CaSO_4$ im l gelöst sind. Von da an besitzt die Lsg. konstante Zus. und enthält beide Sulfate als Bodenkörper. BELL u. TABER (*J. Phys. Chem.* **11**, 637; *C.-B.* **1908**, I, 1924). — Ueber das System $Ca(OH)_2$, $CuSO_4$, H_2O vgl. BELL u. TABER (*J. Phys. Chem.* **11**, 632; *C.-B.* **1908**, I, 1923).

Auf S. 243, hinter Z. 3 v. o. ist einzuschieben:

I[1]) *Gelatinöses.* — Wird dargestellt wie die analoge Strontiumverbindung (vgl. S. 706). Nach dem Trocknen im Vakuum wasserfrei. NEUBERG u. REWALD.

		NEUBERG u. REWALD.
Ca	29.46	29.22
SO_4	70.54	70.30
$CaSO_4$	100.00	99.52

Auf S. 244, vor Z. 8 v. u. ist einzuschieben:

N[1]. *Calciumsulfimid.* — Ll. in W., schwer kristallisiert zu erhalten. TRAUBE (*Ber.* **26**, (1893) 612).

$(NH_4)_2SO_4,CaSO_4,H_2O$. — Zu S. 246, Z. 10 v. o. — Daß der Ammoniumsyngenit im Gegensatz zu den Angaben von BELL u. TABER nur ein Mol. H_2O enthält, sucht d'ANS (*Ber.* **41**, (1908) 187) durch eine direkte Wasserbestimmung nachzuweisen. Der Syngenit verlor bei 170° 6.02 % H_2O; ber. für $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2,H_2O$ 6.29 %, für $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2,2H_2O$ 11.84 %. — Bereits bei 125° findet Wasserverlust statt, der bei 170° lebhaft ist; bei 250° entweicht bereits $(NH_4)_2SO_4$. Die bei 170° entwässerte Verb. hat Form und Seidenglanz beibehalten. D'ANS.

Calciumfluorid. — Zu S. 249, Z. 11 v. u. — Schmp. 1264°. BECK (*Metallurgie* **5**, 504; *C.-B.* **1908**, II, 1235).

$3CaO,CaCl_2,15H_2O$. — Zu S. 252. — Die Konstitution ist nach WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4441; *C.-B.* **1908**, I, 10) $\left[Ca\left(\begin{smallmatrix}HO\\HO\end{smallmatrix}Ca\right)_3\right]Cl_2,13H_2O$. Analoge Konstitution kommt dem Calciumoxybromid, -jodid und -cyanid zu. WERNER.

Calciumchlorid. — Zu S. 254, Z. 23 v. o. — Zersetzungsspannung bei 800°: 3.24 Volt; Temperaturkoeffizient derselben: 0.004 Volt pro Grad. ARNDT u. WILLNER (*Z. Elektrochem.* **14**, 216; *C.-B.* **1908**, I, 1872). — Aequivalentleitfähigkeit des geschmolzenen $CaCl_2$ bei 900°: g-Aeq./l 36.2; Δ 64.1. ARNDT u. GESSLER (*Z. Elektrochem.* **14**, 665; *C.-B.* **1908**, II, 1406).

Zu S. 260 ff. — D.°, Gefrierpunktserniedrigung (Δ), Leitfähigkeit (μ) und ungefähre Dissoziation (α) der Lsgg. bei 0° nach JONES u. PEARCE (*Am. Chem. J.* **38**, (1907) 695). (m bedeutet g-Mol. im l; V bedeutet Vol. in l, welches 1 g-Mol. enthält):

m	Δ	D.°	V	μ^v	α
0.01	0.05945	1.000982	100	111.23	89.67
0.025	0.1318	1.002539	40	104.66	84.37
0.05	0.2511	1.004874	20	100.01	80.62
0.075	0.3651	1.006814	13.34	95.02	76.60
0.10	0.48515	1.008971	10	92.23	74.35
0.25	1.2335	1.02267	4	87.19	70.62
0.50	2.6270	1.04451	2	80.73	65.39
0.75	4.1955	1.06641	1.334	74.69	60.49
1.00	6.1040	1.08744	1.00	70.98	57.49
				$\mu_\infty = 123.46$	

Zu S. 265, Z. 6 v. o. — Wl. in wasserfreiem Pyridin, löslich in solchem, welches drei oder mehr Volumprozent W. enthält. KAHLENBERG u. KRAUSKOPF (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1104; *C.-B.* **1908**, II, 982).

Zu S. 265 unter C) $Ca(OCl)_2$. — Darst. vgl. unten bei „Chlorkalk".

Chlorkalk. — Zu S. 266, Z. 12 v. u. — Zu Lsgg. von beliebiger Konzentration gelangt man, wenn man eine chlorierte Kalkmilch mit einer gewogenen Menge $Ca(OH)_2$ versetzt und dann unbekümmert um das Ausfallen der basischen Verbb. (vgl. unten) das Einleiten von Cl so lange fortsetzt, bis sich diese Verbb. wieder gelöst haben. Man kann die Konzentration hierbei so weit treiben, daß das reine, kristallisierte $Ca(OCl)_2$ direkt oder durch Zusatz eines l. Salzes (z. B. $CaCl_2$) ausfällt, worauf es dann ev. nach dem Auswaschen schnell getrocknet werden kann. CHEM. FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON (*D. R.-P.* 195896 (1907); *C.-B.* **1908**, I, 1109).

Zu S. 270, Z. 14 v. u. — Ueber die Beständigkeit des Chlorkalks in offenen und geschlossenen Gefäßen vgl. SCHWARZ (*Färber-Ztg.* **19**, 3; *C.-B.* **1908**, I, 1744).

Auf S. 273 ist vor E) einzuschieben:

D[1]. $2Ca(OH)_2,Ca(OCl)_2$ und $4Ca(OH)_2,Ca(OCl)_2$. — Diese und andere ähnliche Verbb. bilden sich, wenn man bei der Darst. von fl. Chlorkalk (vgl. oben) länger Cl in das $Ca(OH)_2$ einleitet, so daß die D. der Lsg. über 1.15 steigt; dieselben fallen in gut ausgebildeten Kristallen aus. Sie zersetzen sich mit W., können also aus W. nicht umkristallisiert werden. Es sind diejenigen Verbb., welche beim Auflösen von gewöhnlichem Chlorkalk in W. aktives Cl hartnäckig zurückhalten, denn ihre Zers. verläuft nur langsam und ist nur bei Ggw. großer Mengen W. vollständig. Chem. Fabrik Griesheim-Elektron (*D. R.-P.* 195896 (1907); *C.-B.* 1908, I, 1109).

Calciumchlorat. — Zu S. 274, Z. 20 v. u. — Die sog. Wasserzersetzungsverluste bei der elektrolytischen Chloratgewinnung kann man auf ein Minimum beschränken, wenn man durch Einleiten von Cl dafür sorgt, daß im Elektrolyten stets kleine Mengen desselben vorhanden sind. Ratig (*D. R.-P.* 202500 (1906); *C.-B.* 1908, II, 1652).

Calciumjodid. — Zu S. 282, Z. 29 v. o. — $D._4^{22}$ 3.956. Baxter u. Brink (*J. Am. Chem. Soc.* 30, 46; *C.-B.* 1908, I, 926).

Calciumperjodat. — Zu S. 285 unter E). — Bei a), b), c) und d) lies statt nach Rammelsberg: nach Blomstrand.

Calciumphosphat. — Zu S. 290 ff. — Im System $CaO\text{-}P_2O_5\text{-}H_2O$ ermittelte Basset (*Z. anorg. Chem.* 59, (1908) 1) durch Dilatometerversuche und Löslichkeitsisothermen einen Quintupelpunkt bei 36°, bei welchem sich $CaHPO_4,2H_2O$ in $CaHPO_4$, ferner in $3CaO,2P_2O_5,H_2O$ und in Lsg. spaltet; einen zweiten Quintupelpunkt bei 21°, bei welchem $CaH_4(PO_4)_2,H_2O$ mit $CaHPO_4,2H_2O$ und $CaHPO_4$ neben Lsg. beständig sind und bei welchem das $CaHPO_4$ zugunsten des $CaHPO_4,2H_2O$ verschwindet; ein dritter Quintupelpunkt liegt bei 152°, wo neben $CaHPO_4$ und $CaH_4(PO_4)_2$ noch $CaH_4(PO_4)_2,H_2O$ vorhanden ist, welches bei dieser Temp. z. T. schmilzt. — Die bei diesen drei Quintupelpunkten sich vollziehenden Umwandlungen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

Quintupelpunkt bei 36°:

$$CaHPO_4,2H_2O = 0.9985\ CaHPO_4 + 0.0003843\ CaO,P_2O_5,H_2O + (2.00036\ H_2O + 0.00033\ CaO + 0.00036\ P_2O_5)\ \text{Lösung.}$$

Quintupelpunkt bei 21°:

$$CaHPO_4,2H_2O + 0.138\ CaH_4(PO_4)_2,H_2O = 1.0747\ CaHPO_4 + (2.374\ H_2O + 0.10007\ P_2O_5 + 0.627\ CaO)\ \text{Lösung.}$$

Quintupelpunkt bei 152°:

$$CaH_4(PO_4)_2,H_2O = 0.495\ CaH_4(PO_4)_2 + 0.427\ CaHPO_4 + (1.80\ H_2O + 0.292\ P_2O_5 + 0.078\ CaO)\ \text{Lösung.}$$

Ueber die Isothermen und das Raummodel vgl. das Original. Von Einzelangaben ist aus der Arbeit anzuführen:

Spezifische Gewichte der Calciumphosphate:

$CaHPO_4,2H_2O$:	$D._{4^0}^{16.5^0}$ 2.306		
$CaHPO_4$:	$D._{4^0}^{16.5^0}$ 2.892;	$D._{4^0}^{100^0}$ 2.886;	$D._{4^0}^{152^0}$ 2.881.
$CaH_4(PO_4)_2,H_2O$:	$D._{4^0}^{16.5^0}$ 2.220;	$D._{4^0}^{100^0}$ 2.147;	$D._{4^0}^{152^0}$ 2.120.
$CaH_4(PO_4)_2$:	$D._{4^0}^{16.5^0}$ 2.546;	$D._{4^0}^{100^0}$ 2.461;	$D._{4^0}^{152^0}$ 2.420.

„Basische" Phosphate. — Die Verb. $4CaO,P_2O_5$ ist wahrscheinlich ziemlich stabil und kann in Form eines Hydrates innerhalb eines gewissen Konzentrationsintervalls in Berührung mit W. bestehen. Aus den Isothermen glaubt Basset schließen zu dürfen, daß eine wohldefinierte Reihe von

Säuren und Salzen existiert, welche den Formeln $OP_2(OH)_8$; $O_2P_2(OH)_6$; $O_3P_2(OH)_4$ und $O_4P_2(OH)_2$ entspricht, ja, daß sogar vielleicht Salze der Orthophosphorsäure, $P(OH)_5$ existieren. Demnach wäre wohl die Konstitutionsformel der Verb. $4CaO,P_2O_5$ zu schreiben: $O = \left(P{\diagup O \atop \diagdown O}{>Ca \atop >Ca}\right)_2$, während die Auffassung als „basisches" Salz, $Ca{<O \atop <O}{>}PO-O\cdot Ca\cdot O-PO{<}{O-Ca \atop O-Ca}{>}O$, sowie die Auffassung von WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4441) als $Ca\left\{{CaPO_4 \atop CaPO_4}{>}Ca\right\}O$, mancherlei Nachteile haben. BASSETT.

$Ca_3(PO_4)_2$. — Nach BASSETT lagen in den von früheren Autoren dargestellten Verbb. dieser Zus. wahrscheinlich Gemische von $CaHPO_4$, $3CaO,P_2O_5$, $4CaO,P_2O_5$ und $Ca(OH)_2$ vor. Ihm gelang es nicht, durch Erhitzen von 1 g $CaHPO_4$ mit 10 ccm W. während vier Stunden auf 280 bis 300° eine Verb. der Zus. $3CaO,P_2O_5$ zu erhalten; es fand sich darin vielmehr immer noch ein beträchtlicher Anteil von $CaHPO_4$.

$CaHPO_4$. — Zwischen der wasserfreien und der Dihydratform liegt kein anderes Hydrat, es sei denn, daß ein solches in metastabiler Form vorkommen kann; RINDELL's Hydrat, $CaHPO_4,1.5H_2O$ konnte nicht bestätigt werden. BASSETT.

$CaH_4(PO_4)_2$. — Zur Darst. der wasserfreien Verb. werden 35 g $CaH_4(PO_4)_2,H_2O$ mit 20 ccm konz. H_3PO_4, D. 1.6, gemischt und langsam auf 170 bis 180° erhitzt; nach halbstündigem Erhitzen gießt man die Fl. ab und dekantiert mehrmals mit Aceton; mit A. und Ae. zu waschen. BASSETT (*Z. anorg. Chem.* **59**, (1908) 37). Triklin; a : b : c = 1.9250 : 1 : 0.7332. $\alpha = 86°34'$, $\beta = 91°8'$, $\gamma = 96°17'$. Beobachtete Formen a{100}, m{110}, M{1$\bar{1}$0}, d{011}, x{101}, ζ{10$\bar{1}$}. Spitze Bisectrix nahezu senkrecht auf m. Schwache Dispersion; $\rho < v$. Starke Doppelbrechung $\gamma-\alpha = 0.041$. C. F. HERBERT SMITH (*Z. anorg. Chem.* **59**, (1908) 38). (Winkelangaben fehlen.)

Zu S. 299, Z. 7 v. o. — Wurde auch in gelatinöser Form analog der entsprechenden Strontiumverbindung (vgl. S. 707) erhalten. NEUBERG u. REWALD.

Calciumborid. — Zu S. 311. — B_2O_3 und Ca reagieren bei dunkler Rotglut unter B. von fast reinem CaB_6, nicht aber unter B. von Bor. Die Mengenverhältnisse beider Stoffe können hierbei in weiten Grenzen geändert werden. STOCK u. HOLLE (*Ber.* **41**, (1908) 2099). — Auch ein Gemisch von Ca mit Calciumborat gibt bei 1400° CaB_6, jedoch im Gemenge mit Bor. MUTHMANN u. WEISS (*Ann.* **355**, (1907) 137).

		STOCK u. HOLLE.		
Ca	37.8	38.3	38.3	38.3
B	62.2	61.5	61.4	61.5
CaB_6	100.0	99.8	99.7	99.8

Calciumperborat. — Zu S. 317, Z. 3 v. u. — Durch Umsetzung von $Na_2B_4O_8$ (vgl. Bd. II, 1, S. 423) mit $CaCl_2$ oder $Ca(NO_3)_2$. JAUBERT (*D. R.-P.* 193559 (1904); *C.-B.* **1908**, I, 907).

Calciumcarbid. — Zu S. 320, Z. 13 v. u. — Apparatur für die Darst. im elektrischen Ofen: PETERSEN (*D. R.-P.* 194880 (1906); 195189 (1906); *C.-B.* **1908**, I, 1106); SOC. DEI FORNI ELETTRICI u. A. PAOLANI (*D. R.-P.* 197764 (1906); *C.-B.* **1908**, I, 1751); HARTENSTEIN (*D. R.-P.* 202954 (1906); *C.-B.* **1908**, II, 1653). — Ueber die Synthese des CaC_2 als Vorlesungsversuch vgl. KNECHT (*Ber.* **41**, 498; *C.-B.* **1908**, I, 1141).

Calciumkarbonat. — Zu S. 326, Z. 13 v. u. — Bildungswärme: CaO.aq + CO_2 (Gas) = $CaCO_3$ (fest) + 43.30 Kal. (amorph oder gefällt); 42.00 Kal.

(Kalkspat); 42.60 Kal. (Aragonit). Bildungswärme bei hoher Temp.: 34.76 Kal. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **146**, 511; *C.-B.* **1908**, I, 1522).

Zu S. 328, Z. 11 v. u. — Ueber Bildungsbedingungen von Aragonit in der Natur vgl. CORNU (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenwesen* **55**, (1907) 598; *C.-B.* **1908**, I, 406).

Zu S. 328, Z. 9 v. u. — Theoretische Ueberlegungen über den Polymorphismus des $CaCO_3$ vgl. BARLOW u. POPE (*J. Chem. Soc.* **93**, 1528; *C.-B.* **1908**, II, 1146).

Zu S. 329, Z. 18 v. o. — Durch 10 %ige Kupfersulfatlösung wird Calcit blau gefärbt, Dolomit nicht verändert. Ebenso wird durch k. Ferrichloridlösung Dolomit nicht angegriffen, Calcit aber unter Entw. von CO_2 und von basischem Eisenchlorid zersetzt. HINDEN (*Verh. d. Naturforschenden Ges. Basel* **15**, (1903), Heft 2).

Zu S. 329, Z. 5 v. u. — Thermoluminescenz des Marmors durch Radiumstrahlen vgl. TRENKLE (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* **3**, 268; *C.-B.* **1908**, I, 96).

Zu S. 330, unten. — Dissoziationstemperatur angenährt 1160°. Siedetemperatur 886°. DE FORCRAND.

Zu S. 333, β) I. — *Kolloides.* — Man sättigt eine Suspension von frisch ausgeglühtem CaO in CH_3OH mit CO_2, wobei unter deutlicher Erwärmung Lsg. eintritt. Nach einigen Stunden filtriert man und erhält so eine Lsg., welche im durchfallenden Licht trübe, im auffallenden klar und rötlich ist. Bei längerem Stehen im Eisschrank verwandelt sich die Lsg. in eine sehr dicke, opake Gallerte, ähnlich dem Stärkekleister. Diese zieht sich bei längerem Aufbewahren zusammen, preßt das Lösungsmittel aus sich heraus und geht schließlich wieder in eine gleichmäßige, opake Lsg. über, die Monate lang beständig ist. Sie enthält 22.14 g CaO im Liter. Man kann aus ihr $CaSO_4$, CaC_2O_4 und Calciumphosphat in gelatinöser Form fällen. Die Lsg. ist mit Toluol, Benzol, Chloroform und wasserfreiem Ae. ohne Trübung mischbar; Aceton und CS_2 bewirken Ausflockung. Diffundiert gegen W. oder CH_3OH nicht. NEUBERG u. REWALD (*Biochem. Z.* **9**, (1908) 545; *Z. Chem. Ind. der Kolloide* **2**, (1908) 354). — Das Verhältnis von CaO : CO_2 wurde in der Lsg. wie 1 : 1 ermittelt.

Zu S. 333, β) II). — 1. *Mit 3 Mol.* H_2O. — Findet sich mineralisch ähnlich einer Schimmel- oder Watteschicht auf gewissen Mergeln aufsitzend. Bildet u. Mk. ein Flechtwerk dünner, farbloser Nadeln und Fasern. $D.^{22}$ 2.63. Die MEIGEN'sche Rk. gibt keine Färbung. Verliert sämtliches W., ca. 37.56 %, bereits über $CaCl_2$. Enthielt nach dem Trocknen 56.00 % CaO, 43.01 % CO_2 und 0.46 % unl. Rückstand. Monoklin oder triklin. IWANOFF (*Z. Kryst.* **44**, 87; *C.-B.* **1908**, I, 61).

Zu S. 334, Z. 5 v. u. — Ist in wss. K_2SO_4 viel löslicher als in wss. KCl.

Eine Lsg. von $D.^{25}_{25}$	1.021	1.084	1.024	1.179
enthält % K_2SO_4	3.15	10.48	3.90	26
bzw. % KCl				
und % $CaCO_3$	0.0116	0.0188	0.0078	0.0060

Die Löslichkeitskurve von $CaCO_3$ in wss. KCl zeigt ein Maximum. Konz. Lsgg. von K_2SO_4 lösen viel reichlicher CO_2 als solche von KCl; in Lsgg. von über 2.98 % K_2SO_4 verwandelt sich der Bodenkörper in Syngenit. CAMERON u. ROBINSON (*J. Phys. Chem.* **11**, 577; *C.-B.* **1908**, I, 1920).

Calciumoxalat. — Zu S. 338. — Ueber das Adsorptionsvermögen vgl. WOHLERS (*Z. anorg. Chem.* **59**, 203; *C.-B.* **1908**, II, 661).

Auf S. 339, vor Buchstabe E) ist einzuschieben:

D, b) *Gelatinöses.* — Analog der entsprechenden Strontiumverbindung. NEUBERG u. REWALD.

Calciumtartrat. — Zu S. 340, Z. 17 v. o. — Ueber die Zers. des Calciumtartrats durch NaCl, KCl und NH_4Cl bei verschiedenen Tempp., Konzentrationen und Zeiten vgl. CANTONI und JOLKOWSKY (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 1181; *C.-B.* **1908**, I, 718).

Calciumcyanamid. — Zu S. 343, Z. 27 v. o. — Statt des Zusatzes von Chloriden, Fluoriden usw. kann auch ein solcher von fertigem CaN_2C herabmindernd auf die Reaktionstemperatur und beschleunigend wirken. CYANID-GESELLSCHAFT (*D. R.-P.* 203308 (1907); *C.-B.* 1908, II, 1657). — Bei der Umwandlung von CaC_2 in CaN_2C wirkt ein Zusatz von K_2CO_3 noch besser als ein solcher von $CaCl_2$. 4 % des Zusatzes genügen; schon bei einem Druck von 2 mm N ist die Ausbeute sehr günstig, weitere Druckerhöhung ist zwecklos. POLLACCI (*Z. Elektrochem.* 14, 565; *C.-B.* 1908, II, 1342). — Nach dem Verfahren der BAD. ANILIN- UND SODAFABRIK zur Darst. eines Gemisches von $Ba(CN)_2$ und BaN_2C mit Hilfe von Titannitrid; vgl. S. 703. Beim Ca bildet sich jedoch kein Cyanid, sondern nur CaN_2C.

Zu S. 343, Z. 7 v. u. — Die direkte Gewinnung von NH_3 aus CaN_2C gelingt schwierig, leicht jedoch, wenn man zerriebenes CaN_2C mit Calciumchloridlösung zu einer Paste verreibt, welche in kurzer Zeit zu einem festen Stein erstarrt und diesen nach dem Zerschlagen in einer Retorte erhitzt. GESELLSCHAFT FÜR STICKSTOFFDÜNGER (*D. R.-P.* 198706 (1906); *C.-B.* 1908, II, 115).

Zu S. 343, Z. 5 v. u. — Bei Einw. von H_2SO_4 entsteht neben etwas $(NH_4)_2SO_4$ Dicyandiamidinsulfat, $(C_2H_6ON_4)_2H_2SO_4,2H_2O$. JONA (*Gazz. chim. ital.* 37, II (1907) 558; *C.-B.* 1908, I, 517).

Calciumrhodanid. — Zu S. 345, Z. 17 v. u. — Man leitet rohes, von NH_3 befreites, aber noch H_2S enthaltendes Leuchtgas in eine wss. Mischung von 6 At. S und 5 Mol. CaO, bis die sich anfangs schwarzgrün färbende Mischung graugelb zu werden beginnt. TSCHERNIAC (*D. R.-P.* 192534 (1906); *C.-B.* 1908, I, 690).

Rubidiumcalciumsulfat. — Auf S. 354, vor „*Calcium und Lithium*" ist einzuschieben:

B. $Rb_2Ca(SO_4)_2,H_2O$ (*Rubidiumsyngenit*). — Man läßt eine 30 %ige Lsg. von $RbSO_4$ mit fein verteiltem Gips in der Kälte stehen. Impfen mit der analogen K- oder NH_4-Verb. befördert die Umwandlung. Wenn diese u. Mk. als vollendet erkannt wird, so wäscht man mit A. von 50 %, darauf mit A. und Aether. — Lange Nadeln mit geraden Endigungen; von hohem Glanz. Beim Erwärmen mit einer gesättigten Lsg. von Rb_2SO_4 auf 40° findet Umwandlung in $Rb_2Ca_2(SO_4)_3$ statt. D'ANS u. ZEH (*Ber.* 40, (1907) 4912).

	Berechnet.	D'ANS u. ZEH. Gefunden.	
Ca	9.53	10.01	10.03
H_2O	4.28	4.64	

C. $Rb_2Ca_2(SO_4)_3$. — Man kocht eine 30 %ige oder etwas verdünntere Lsg. von Rb_2SO_4 mit Gips. Schnell abzusaugen und wie die vorige Verb. auszuwaschen. — Von hohem Glanz, Kristallform ganz ähnlich der analogen Ammoniumverbindung. Besitzt im Temperatur-Konzentrationsdiagramm ein sehr ausgedehntes Existenzgebiet. — Enthielt 15.14, 15.1 % Ca; ber. 14.88 %. D'ANS u. ZEH.

Die von DITTE (vgl. S. 354) beschriebene Verb. konnte von D'ANS u. ZEH nicht erhalten werden.

Calcium und Cäsium.

A. *Cäsiumcalciumnitrit.* $Cs_2Ca(NO_2)_4,H_2O$. — Aus einer konz. Lsg. von 3 bis 4 Mol. $CsNO_2$ und 10 Mol. $Ca(NO_2)_2$. Kleine, harte, kurze, farblose

Prismen. Verliert das W. erst bei ziemlich hoher Temperatur. JAMIESON (*Am. Chem. J.* 38, (1907) 617).

		Jamieson.	
$2CsNO_2$	70.47	68.29	70.82
$Ca(NO_2)_2$	25.98	25.91	25.77
H_2O	3.54		
$Cs_2Ca(NO_2)_4,H_2O$	99.99		

B. *Cäsiumcalciumsulfat.* $Cs_2Ca_2(SO_4)_3$. — Nicht zu verd. Lsgg. von Cs_2SO_4 wandeln Gips innerhalb einiger Stunden vollkommen in diese Verb. um, die zuerst mit A. von 50 %, darauf mit A. und Ae. ausgewaschen wird. Sie entsteht bereits unter 0°, ihre Beständigkeit nimmt mit der Temp. bis 100° zu, so daß andere Verbb. von Cs_2SO_4 und $CaSO_4$ nicht erhalten werden konnten. Aehnelt u. Mk. dem analogen NH_4- und Rb-Salze. — Enthielt 13.03 % Ca; ber. 12.98 %. D'ANS (*Ber.* 41, (1908) 1776).

Fritz Ephraim.

MAGNESIUM.

Darstellung des Metalls. — Zu S. 368, Z. 2 v. u. — Die Darst. aus MgO und C im elektrischen Ofen gelingt wegen der großen Flüchtigkeit des Mg bei hoher Temp. schwierig, doch kann man eine Legierung von Mg und Cu erhalten, wenn man die Magnesiumdämpfe von Kupfer absorbieren läßt. Auch kann man das Mg als solches erhalten, wenn man mit Hilfe eines Vakuums für Fortführung des entstehenden CO sorgt oder dasselbe durch Al nach: $6Al + 3CO = Al_4C_3 + Al_2O_3$ absorbieren läßt. SLADE (*J. Chem. Soc.* **93**, 327; *C.-B.* **1908**, I, 1603).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 370, Z. 2 v. o. — Spez. Wärme zwischen der Temp. der fl. Luft und Zimmertemperatur: 0.222. NORDMEYER (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* **6**, 202; *C.-B.* **1908**, I, 1826).

Chemisches Verhalten. — Zu S. 371, b). — Ueber das Verhalten von Magnesiumelektroden in W., welches Luft, O oder H_2O_2 enthält, vgl. BARNES u. SHEARER (*J. Phys. Chem.* **12**, 155; *C.-B.* **1908**, I, 2126). — Reagiert mit W. selbst in Blechform schon bei gewöhnlicher Temp.; die Rk. wird durch Zusatz von Hg beschleunigt. VAN RIJN (*Chem. Weekblad* **5**, 1; *C.-B.* **1908**, I, 606).

Zu S. 378, Z. 3 v. u. — Löst sich in wss. $K_2S_2O_8$ sehr schnell unter lebhafter Gasentwicklung, in wss. $(NH_4)_2S_2O_8$ unter stürmischer Rk. und Entw. von NH_3. LEVI, MIGLIORINI u. ERCOLINI (*Gazz. chim. ital.* **38**, I, 583; *C.-B.* **1908**, II, 483).

Spektrum. — Zu S. 381, Z. 17 v. o. — BROOKS (*Proc. Roy. Soc.* **80**, Ser. A, 218; *C.-B.* **1908**, I, 1446).

Qualitativer Nachweis. — Zu S. 384, Z. 25 v. u. — Mikrochemisch vgl. SCHOORL (*Chem. Weekblad* **5**, 107; *C.-B.* **1908**, I, 1086).

Quantitative Bestimmung. — Zu S. 385, Z. 18 v. u. — Titrimetrisch durch Ausfällen mit überschüssiger Lsg. von Arsenat und Rücktitration dieses Ueberschusses mit KJ und Thiosulfat. ROSENTHALER (*Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 714; *C.-B.* **1908**, I, 170). — Durch Fällen mit einer bekannten Menge von $(NH_4)_3PO_4$ unter Innehaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln und Rücktitration des überschüssigen P_2O_5 mit Uranlösung. REPITON (*Monit. scient.* [4] **22**, I, 33; *C.-B.* **1908**, I, 1329).

Magnesiumoxyd. MgO. — Zu S. 388, unten. — Löst sich bei längerem Schütteln in Methylalkohol zu einer typisch kolloiden, sehr beständigen Fl., die im 1 eine 4.5 % $Mg_2P_2O_7$ entsprechende Menge MgO enthält.

Diese Lsg. gibt mit $H_2C_2O_4$ gallertartige Ndd.; vgl. das Phosphat und das Karbonat, S. 721, 722. NEUBERG u. REWALD (*Biochem. Z.* 9, (1908) 547; *Z. Chem. Ind. der Kolloide* 2, (1908) 354).

Magnesiumhydroxyd. $Mg(OH)_2$. — Zu S. 390, Z. 3 v. u. — Dissoziationsdruck des $Mg(OH)_2$ bei verschiedenen Tempp. nach JOHNSTON (*Z. physik. Chem.* 62, 330; *C.-B.* 1908, II, 17):

Temp.:	35	53	74	100	147	cr. 200°
Druck in mm:	9.2	31.5	92	234	526	760

Magnesiumnitrid. Mg_3N_2. — Zu S. 393, Z. 2 v. u. — Ueber ein Verfahren, mit Hilfe eines Kreisprozesses 1) durch feuerflüssige Elektrolyse Magnesiumlegierungen zu gewinnen, 2) diese in Mg_3N_2 überzuführen, 3) daraus NH_3 zu gewinnen und 4) das entstehende MgO wieder in den Prozeß zurückzuführen, vgl. BORCHERS u. BECK (*D. R.-P.* 196323 (1906); *C.-B.* 1908, I, 1341).

Magnesiumnitrat. $Mg(NO_3)_2$. — Zu S. 398. — D.°, Gefrierpunktserniedrigung (Δ), Leitfähigkeit (μ) und ungefähre Dissoziation (α) der Lsg. bei 0° nach JONES u. PEARCE (*Am. Chem. J.* 38, (1907) 706). (m bedeutet g-Mol. im l; V bedeutet Vol. in Litern, in welchen 1 g-Mol. gelöst ist):

m.	D.°	Δ.	V.	μ_v.	α.
0.02	1.00224	0.1078	50	102.06	85.12
0.05	1.005626	0.24968	20	94.48	78.80
0.10	1.011118	0.49085	10	89.66	74.78
0.15	1.016557	0.74486	6.666	85.61	71.40
0.20	1.022026	0.99875	5	83.04	69.25
0.50	1.054804	2.74280	2	72.03	60.07
1.00	1.107865	6.5145	1	59.27	49.43
1.274	1.136615	—		μ_∞ 119.90	

Magnesiumsulfat. $MgSO_4$. *Wasserfreies.* — Zu S. 404, oben. — Obgleich bereits bei 1000° starke Zers. in MgO und SO_3 eintritt, konnte der Schmp. zu 1124° bestimmt werden, da das entstehende MgO in $MgSO_4$ unl. ist. NACKEN (*Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 1907, 602; *C.-B.* 1908, I, 1850).

Mit 1 *Mol.* H_2O. — Z. S. 405, Z. 25 v. u. — Die Ueberführung in ein höheres Hydrat und somit in eine in W. ll. Form wird wesentlich beschleunigt durch feines Verreiben bei Ggw. von Wasser. HÜTTNER (*D. R.-P.* 198496 (1907); *C.-B.* 1908, I, 2070).

Mit 7 *Mol.* H_2O. — Zu S. 408, Z. 19 v. u. — Verliert in einem sehr vollkommenen Vakuum über H_2SO_4 bei Sommertemperatur innerhalb 15 Stunden 6 Mol. H_2O, beim Erhitzen auf 230° verliert es in diesem Vakuum innerhalb zwei Stunden mehr als 7 Mol. H_2O. KRAFFT (*Ber.* 40, (1907) 4770; *C.-B.* 1908, I, 340).

Mit 12 *Mol.* H_2O. — Zu S. 409, Z. 2 v. o. — U. Mk. beobachtet man bei der Kristallisation von Lsgg. von $MgSO_4$ zuerst die Ausscheidung dieser Verb., welche viel stärkere Doppelbrechung als $MgSO_4,7H_2O$ und keine Nadelform besitzt. Die Kristalle werden später von entstehenden Nadeln der Verb. $MgSO_4,7H_2O$ aufgezehrt. v. FEDOROW (*Z. Kryst.* 44, 92; *C.-B.* 1908, I, 6).

Wässrige Lösung. — Zu S. 411, Z. 1 v. u. — Aequivalentleitfähigkeit bei verschiedenen Tempp. nach NOYES (*J. Chim. Phys.* 6, 505; *C.-B.* 1908, II, 1323):

	C	18°	100°	156°	218°
λ	0.0	114.1	(426)	(690)	(1080)
	2.0	94.3	302	377	260
	10.0	76.1	(233.5)	241.0	143
	20.0	67.5	190.0	195.0	110.5
	40.0	59.3	160.0	158.0	88.5
	80.0	52.0	136.0	133.0	75.2
	100.0	49.8	129.5	126.0	
	200.0	43.1	110.5	109.1	
i	0.01–n	66.7	52.4	35	13
	0.08–n	45.5	31.9	19	7

C bedeutet Konzentration in Milligrammäquivalent pro l, λ Aequivalentleitfähigkeit in reciproken Ohm, i Ionisationsgrad.

Magnesiumfluorid. $MgFl_2$. — Zu S. 418. — Schmp. 1396°. — Das Eutektikum zwischen $MgFl_2$ und $CaFl_2$ liegt bei einem Gehalt von 48% $CaFl_2$ und schmilzt bei 945°. Dieses Eutektikum scheint mit $BaFl_2$ bis 17% $BaFl_2$ Mischkristalle zu bilden; das ternäre Eutektikum mit 70% $BaFl_2$, 15% $CaFl_2$ und 15% $MgFl_2$ schmilzt bei 790°; durch Zusatz von MgO wird der ternäre Punkt auf 764° erniedrigt; die Temp. der ersten Kristallisation steigt ziemlich schnell und beträgt bereits bei 2% MgO 841°. Beck (*Metallurgie* **5**, 504; *C.-B.* **1908**, II, 1235).

Magnesiumchlorid. a, *β) Basisches.* 5MgO,$MgCl_2$ *mit* 13 *oder* 14 Mol. H_2O. — Zu S. 419, Z. 7 v. u. — Man elektrolysiert eine reine, konz. Magnesiumchloridlauge unter Anwendung eines Diaphragmas mittels 3 Amp. bis zum Auftreten von $Mg(OH)_2$ in der Kathodenlauge, d. h. einige Stunden. Nach längerem Stehen scheidet sich eine weiße, amorphe M. ab, die mit absol. A. zu waschen ist. W. spaltet daraus schon in der Kälte $MgCl_2$ ab, vollständig jedoch erst nach langem Kochen. Die Verb. verliert bei 160° noch kein Chlor. Hof (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 993).

b) *Normales.* $MgCl_2$. — Zu S. 421, Z. 2 v. u. — Wl. in wasserfreiem Pyridin, löslich in Pyridin, welches drei oder mehr Proz. H_2O enthält. Kahlenberg u. Krauskopf (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1104; *C.-B.* **1908** I, 982.

Zu S. 425. — D.°, Gefrierpunktserniedrigung (Δ), Leitfähigkeit (μ) und ungefähre Dissoziation (α) der Lsgg. bei 0° nach Jones u. Pearce (*Am. Chem. J.* **38**, (1907) 696) (m bedeutet g-Mol. im l; V bedeutet Vol. in l, welches 1 g-Mol. enthält):

m.	D.°	Δ.
0.004928	1.000344	0.02741
0.007317	1.000524	0.04072
0.01	1.000842	0.05472
0.05108	1.004224	0.2678
0.07171	1.006036	0.3681
0.09986	1.008505	0.5133
0.25	1.020966	1.2352
0.50	1.038496	2.6768
0.75	1.056905	4.4328
0.9415	1.069617	6.0619

V.	μ_v.	α.
402.25	120.15	96.94
202.92	116.67	94.13
136.67	113.86	91.86
100.00	112.68	90.90
32.21	103.08	83.16
19.57	98.88	79.78
13.94	95.36	76.93
10.00	91.25	73.61
4.00	80.22	64.72
2.00	72.07	59.50
1.333	64.69	53.63
1.062	60.31	48.66
	μ_∞ 123.95	

Auf S. 442 ist oben einzuschieben:

Magnesiumphosphat. $MgHPO_4$. — *ε) Gallertartiges.* — Man fällt die methylalkoholische Lsg. von MgO (vgl. S. 720) mit H_3PO_4. Neuberg u. Rewald (*Biochem. Z.* **9**, (1908) 548; *Z. Chem. Ind. der Kolloide* **2**, (1908) 354).

	Neuberg u. Rewald.	
	Berechnet.	Gefunden.
Mg	19.89	20.24
P	25.75	25.23

Magnesiumcarbid. — Zu S. 459 Z. 12 v. o. — Bei der Reduktion des MgO mit C im elektrischen Ofen bildet sich stets auch etwas Carbid; da solches aus Mg und C direkt nicht entsteht, so rührt es jedenfalls von der Einw. des stets auftretenden C_2H_2 auf das Mg her. SLADE (*J. Chem. Soc.* **93**, 327; *C.-B.* **1908**, I, 1603).

Magnesiumkarbonat. — Zu S. 467. — β^7) *Kolloides.* — Leitet man in eine methylalkoholische Lsg. von MgO (vgl. S. 720) einen Strom von CO_2, so wird die Flüssigkeit anfangs opak, hellt sich aber innerhalb 24 Stunden auf. Säuren entwickeln aus ihr CO_2. Die Verb. diffundiert weder gegen Methylalkohol noch gegen W.; letzteres flockt z. T. aus. NEUBERG u. REWALD.

Magnesiumtartrat. Normales. — Zu S. 472, Z. 9. v. o. — Monoklin sphenoidisch. a : b : c = 1.2927 : 1 : 0.8825; β = 98°28′. Beobachtete Formen: c{001}, a{100}, r{101}, {231}, $\{\bar{2}31\}$, $\{\bar{2}\bar{3}1\}$, $\{0\bar{3}1\}$. (001):(101) = *31°32′; (001):$(0\bar{3}1)$ = *69°6′; (100):(101) = 49°48′; (100):$(0\bar{3}1)$ = 87°30′; (100):$(23\bar{1})$ = 65°47′; (231):$(\bar{2}3\bar{1})$ = 70°21′; $(23\bar{1})$:$(\bar{2}31)$ = 62°23′. Pyroelektrisch; der antiloge Pol ist das rechte Ende der b-Achse (an (010)). JOHNSEN.

Saures. — Zu S. 472, Z. 27 v. o. Rhombisch bisphenoidisch; a : b : c = 0.9482 : 1 : 1.6954. Beobachtete Formen: c{001}, r{101}, s{201}, q{011}, k{021}, m{110} selten. (001):(101) = *60°47′; (001):(011) = *59°28′; (001):(201) = 74°26′; (001):(021) = 73°34′; (110):$(1\bar{1}0)$ = 86°58′; (110):(101) = 50°43′; (110):(011) = 53°39′; (101):(011) = 75°39′; (201):(021) = 85°38′. Vollkommen spaltbar nach {001}; D = 1.72. Die Kristalle zeigen häufig Zwillingslamellen nach {110} und $\{1\bar{1}0\}$. A. JOHNSEN (*N. Jahrb. Miner. Beilagebd.* **23**, (1907) 246).

Kaliummagnesiumsulfat. Zu S. 477, Z. 1 v. o. — *System* $MgSO_4$-K_2SO_4. Die Erstarrungskurve der Mischungen zeigt ein Maximum bei 33.3 Mol.-% K_2SO_4 und 930°, also bei der Zus. des Langbeinits. Natürlicher Langbeinit besitzt den gleichen Schmp., optisches Verhalten und D. wie das Schmelzprodukt. Das Eutektikum zwischen $MgSO_4$ und Langbeinit liegt bei 884° und 22 Mol.-% K_2SO_4. α-K_2SO_4 ist mit $MgSO_4$ in festem Zustande beschränkt mischbar, β-K_2SO_4 nicht. NACKEN (*Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1907**, 602; *C.-B.* **1908**, I, 1850).

L.′ *System K, Mg, Cl, Br, H_2O.* — Zu S. 486, Z. 23 v. u. — Der Karnallittypus, KHal,$MgHal_2$,$6H_2O$ ist bei 25° der einzige auftretende Typus. Chlor- und Bromkarnallit sind, obwohl beide rhombisch, kristallographisch von einander verschieden. Sie bilden eine isomorphe Reihe von Mischkristallen, mit so kleiner Mischungslücke, daß bei dem Gleichgewichtspunkt, welcher einem Mol.-Verhältnis von Br : Br + Cl = 30.2% bei 25° entspricht, zwei Arten von Mischkristallen zu beobachten sind, die chemisch gleich zusammengesetzt, kristallographisch aber verschieden sind. BOEKE (*Ber. Berl. Akad.* **1908**, 439; *Z. angew. Chem.* **21**, 1705; *C.-B.* **1908**, I, 1990).

Kaliummagnesiumkarbonat. — Zu S. 491, Z. 17 v. o. — Beim Zusammenbringen von $MgCO_3$ mit $KHCO_3$ in wss. Lsg. einerseits, durch Zersetzen von Kaliummagnesiumkarbonat andererseits soll man nach ENGEL (*Ann. Chim. Phys.* [6] 7, (1886) 260) zwei verschieden zusammengesetzte Lsgg. erhalten. BÜCHNER (*Z. Elektrochem.* **14**, 63; *C.-B.* **1908**, I, 787) zeigte, daß dieses Resultat auf Versuchsfehlern beruht, daß also ein sog. „falsches Gleichgewicht" hier nicht vorliegt.

Natriummagnesiumsulfat. — Zu S. 494, B. — System Na_2SO_4-$MgSO_4$. — Ein Maximum in der Erstarrungskurve der Mischungen wurde bereits von LE CHATELIER (*Ann. Min.* [9] **11**, (1897) 207) beobachtet. Dasselbe liegt bei 813° und der Zus. Na_2SO_4,$3MgSO_4$; $D.^{25}$ 2.0345; doppelbrechende Körner. Das Eutektikum zwischen dieser Verb. und der Mischung von α-Na_2SO_4 mit $MgSO_4$ liegt bei einer Zus. von 52 Mol.-% Na_2SO_4 und 665°; unterhalb dieser Temp. tritt Entmischung der Mischkristalle ein. Bei 490° bildet sich aus Na_2SO_4,$3MgSO_4$ und gesättigtem Mischkristall Vanthoffit $3Na_2SO_4$,$MgSO_4$, β-Na_2SO_4 bildet keine Mischkristalle. NACKEN.

$K_2Ca_2Mg(SO_4)_4$,$2H_2O$ (*Krugit*). — Zu S. 512, Z. 9 v. u. — Man kocht eine konz. Lsg. von $MgSO_4$, welche auf 100 g W. 4 g K_2SO_4 enthält, mit Gips. — Enthielt 13.35% Ca; ber. 13.30%. D'ANS (*Ber.* **41**, (1908) 1777).

Fritz Ephraim.

BERYLLIUM.

Berylliumhydroxyd. — Zu S. 526, Z. 15 v. u. — Wird in sehr reiner Form erhalten durch Lösen in Ammoniumkarbonat und Fällen von basischem Karbonat mit Dampf, Waschen mit h. W. und Kochen mit häufig erneuertem W. unter beständigem Durchleiten von Luft; enthält, so dargestellt, noch eine Spur von NH_3 und sehr wenig CO_2. Parsons, Robinson u. Fuller (*J. Phys. Chem.* **11**, 651, *C.-B.* **1908**, I, 1603).

Basische Sulfate. — Zu S. 530, Z. 20 v. o. — Löst man $Be(OH)_2$ in einer Lsg. von $BeSO_4$, so steigt der Gefrierpunkt, die Leitfähigkeit wird verringert, die Lsgg. sind keine wahren Kolloide und enthalten kein Be im Anion. Parsons, Robinson u. Fuller (*J. Phys. Chem.* **11**, 651; *C.-B.* **1908**, I, 1603). — Parsons (*J. Phys. Chem.* **11**, 659; *C.-B.* **1908**, I, 1603) nimmt an, daß in diesem Falle das $BeSO_4$ selbst als Lösungsmittel für das $Be(OH)_2$ fungiert.

Hinter *Berylliumacetat* ist auf S. 544 einzuschieben:

Ueber Salze des Be mit verschiedenen organischen Säuren, welche analog dem Acetat zusammengesetzt sind vgl. Tanatar u. Kurowski (*J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 936, 1630; *C.-B.* **1908**, I, 102, 1523); Glasmann (*Ber.* **41**, 33; *C.-B.* **1908**, I, 617). Letzterer fand auch Salze vom Typus Be_2Ac_2O.

Fritz Ephraim.

ALUMINIUM.

Verarbeitung der Rohmaterialien. — Zu S. 558 ff. — Kieselsäurefreies Aluminiumhydroxyd erhält man aus Bauxit, indem man das durch Aufschließen gewonnene Natriumaluminat unter Druck von 6 bis 7 Atmosphären im geschlossenen Gefäß mit Dampf behandelt. Cie. des prod. chim. d'Alais (*D. R.-P.* 197 881 (1903); *C.-B.* **1908**, I, 1810).

Aluminiumeisenphosphate kann man nicht mit Alkalichloriden aufschließen, wohl aber mit $CaCl_2$, $MgCl_2$ oder mit Carnallit. Hierbei sublimiert zuerst $AlCl_3$ ab, später erst $FeCl_3$, während der Rückstand auf Phosphatdünger verarbeitet werden kann. Schröder (*D. R.-P.* 192 591 (1906); *C.-B.* **1908**, I, 500; *D. R.-P.* 198 587 (1906); *C.-B.* **1908**, II, 122).

Gut auswaschbares Aluminiumhydroxyd erhält man durch Behandeln von gepulvertem $Al_2(SO_4)_3$ oder Ammoniumalaun mit gasförmigem NH_3. Rinman (*D. R.-P.* 201 893 (1907); *C.-B.* **1908**, II, 1140).

Thonerdehaltige Substanzen (Silikate, Bauxit, Kaolin, Feldspat) werden fein gepulvert und mit einem Ammoniumsalz innig gemischt bis nahe zu dessen Dissoziationstemperatur (400°) erhitzt. Bei Anwendung von $(NH_4)_2SO_4$ erhält man hierbei, wenn man nicht zu hoch erhitzt, Ammoniumalaun, bei höherer Temp. $Al_2(SO_4)_3$. Im ersteren Falle ist es leicht, das Prod. durch Kristallisieren eisenfrei zu erhalten. Will man kein Sulfat des Al herstellen, so nimmt man die Zers. durch $(NH_4)_2SO_4$ bei Ggw. von überhitztem Wasserdampf vor, wodurch nicht Al_2O_3, sondern Hydrate desselben erhalten werden. Aus dem entweichenden NH_3 und SO_3 wird $(NH_4)_2SO_4$ regeneriert. Rinman (*D. R.-P.* 198 707 (1906); *C.-B.* **1908**, II, 116).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 573, unten. — Spez. Wärme zwischen der Temp. der fl. Luft und Zimmertemperatur: 0.182. Nordmeyer (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* 6, 202; *C.-B.* **1908**, I, 1826).

Zu S. 574, Z. 7 v. u. — In der Spannungsreihe steht das Al zwischen Mg und Zn. Neumann (*Z. physik. Chem.* 14, 217; *C.-B.* 1894, II, 143). Hierfür spricht auch das chemische Verhalten des amalgamierten Al, ferner die Stromstärke einer Zn-Säure-Al-Zelle und die Stromrichtung bei Verwendung von verschiedenen Metallelektroden. Van Deventer u. Van Lummel (*Chem. Weekblad* 4, (1907) 771; *C.-B.* **1908**, I, 194); vgl. auch Van Laar (*Chem. Weekblad* 5, 124, 388; *C.-B.* **1908**, I, 1021; II, 376). Van Deventer u. van Lummel (*Chem. Weekblad* 5, 359; *C.-B.* **1908**, II, 376).

Zu S. 575, Z. 3 v. o. — Ueber Verstäubung von Aluminiumkathoden in verd. Gasen vgl. Kohlschütter u. Goldschmidt (*Z. Elektrochem.* **14**, 221; *C.-B.* **1908**, I, 1872).

Chemisches Verhalten. — Zu S. 576, c). — Läßt man Aluminiumblech in lufthaltigem W. stehen, so kann man nach einigen Stunden H_2O_2 nachweisen, besonders wenn man durch k. W. mit Aluminiumfolie als Anode einen Strom sendet. Ueber das Verhalten von Aluminiumelektroden in W., welches Luft, O oder H_2O_2 enthält und die EMK. einer Zelle $Mg|Al_2(SO_4)_3|Al$ vgl. Barnes u. Shearer (*J. Phys. Chem.* 12, 155; *C.-B.* **1908**, I, 2125). —

Aus Aluminiumelektroden deutschen Fabrikats, nicht aus solchen englischen Fabrikats, entwickelte sich in Entladungsröhren ein durch Ca absorbierbares Gas, vielleicht infolge von Einw. des Wasserdampfes auf im Al enthaltenes Na. Dieses Gas wird als eine neue Modifikation des H angesehen. VON HIRSCH u. SODDY (*Phil. Mag.* [6] **14**, (1907) 779; *C.-B.* **1908**, I, 436). — Reagiert mit W. nur bei Ggw. von etwas Hg. VAN RIJN (*Chem. Weekblad* **5**, 1; *C.-B.* **1908**, I, 606).

Die langsame Wirkung des Al bei der Zers. des H_2O_2 beruht vermutlich auf B. einer Oberflächenhaut, welche das Metall schützt. BARNES u. SHEARER (*J. Phys. Chem.* **12**, 468; *C.-B.* **1908**, II, 1151).

Zu S. 577, Z. 1 v. o. — Erhitzt man Al in einem Strome von gasförmigem NH_3, so geht es nur zum kleinen Teil in Nitrid über, obwohl erhebliche Mengen von NH_3 zersetzt werden. HENDERSOM u. GALLETLY (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 387; *C.-B.* **1908**, II, 16).

Zu S. 579, Z. 27 v. o. — $HClO_3$ wird bei Ggw. von Säuren durch fein verteiltes Al zu HCl reduziert, $HClO_4$ bleibt dagegen völlig unangegriffen; ebenso verhalten sich die angesäuerten Lsgg. der Chlorate bzw. Perchlorate. VENDITORI (*Gazz. chim. ital.* [II] **37**, (1907) 383; *C.-B.* **1908**, I, 4).

Zu S. 580, Z. 21 v. u. — Reagiert bei 1650° lebhaft mit Mg unter B. einer grauen M., die innerhalb einiger Tage in gelbe Fasern zerfällt. HINDRICHS (*Z. anorg. Chem.* **59**, 414; *C.-B.* **1908**, II, 1241).

Zu S. 581, Z. 29 v. u. — Ueber aluminothermische Versuche mit Pyrit und FeS vgl. DITZ (*Metallurgie* **4**, (1907) 787).

Zu S. 582, k). — Löst sich in wss. $K_2S_2O_8$ ohne Gasentwicklung ziemlich schnell, in wss. $(NH_4)_2S_2O_8$ langsamer. LEVI, MIGLIORINI u. ERCOLINI (*Gazz. chim. ital.* **38**, I, 583; *C.-B.* **1908**, II, 482).

Zu S. 583, l). — *Verhalten als Gebrauchsgegenstand.* — v. FILLINGER (*Z. Unters. Nahrgs.- u. Genussmittel* **16**, 232; *C.-B.* **1908**, II, 1128).

Nachweis. — Zu S. 587 ff. — Ueber die mikrochemische Analyse des Al vgl. SCHOORL (*Chem. Weekblad* **4**, 813; *C.-B.* **1908**, I, 408). — Kocht man 2 bis 5 ccm einer Aluminiumsalzlösung mit einer 0.1 %igen Tanninlösung und 10 ccm etwa normaler Lösung von Na_2SO_4, so tritt eine flockige Fällung ein, selbst wenn nur 0.01 mg Al im ccm enthalten sind. STIASNY (*Collegium* **1908**, 348, 357; *C.-B.* **1908**, II, 1296).

Aluminiumoxyd. Al_2O_3. — Zu S. 593, Z. 21 v. o. — Umwandlungswärme von amorphem in kristallisiertes Al_2O_3: 10.00 Kal. MIXTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, 125; *C.-B.* **1908**, II, 1670).

Zu S. 593, Z. 29 v. o. — Durch Bestrahlung von Saphiren mit $RaBr_2$ kann man dieselben rot, violett, blau, grün, gelb und braun färben; daher spielt bei der natürlichen B. der Edelsteine die Radioaktivität vielleicht eine Rolle. Auch Röntgenstrahlen wirken färbend. BORDAS (*Compt. rend.* **145**, (1907) 710, 800, 874; *C.-B.* **1908**, I, 61, 158, 288; *Compt. rend.* **146**, 21; *C.-B.* **1908**, I, 668).

Zu S. 593, Z. 24 v. u. — Ueber das Spektrum des Rubins vgl. MIETHE (*Ber. Dtsch. Phys. Ges.* **5**, 715; *C.-B.* **1908**, I, 406).

Zu S. 594, Z. 18 v. u. — 1 g trockenes Al_2O_3 absorbiert bei der Temp. der fl. Luft 70 ccm Luft von Atmosphärendruck. DEWAR (*Chem. N.* **97**, 4; *C.-B.* **1908**, I, 705).

Aluminiumhydroxyd. — Zu S. 599, ε). — Die sog. Faserthonerde ist aus einzelnen Körnchen zu Fasern zusammengesetzt, die optisch vollständig mit Stärkekörnern übereinstimmen; über ihre Verwendung als Adsorptionsmittel vgl. WISLICENUS (*Z. Chem. Ind. der Kolloide*, Supplementheft 2, 11; *C.-B.* **1908**, I, 1580).

Zu S. 600, Z. 25 v. o. — Unl. in wss. HCN, SCHEELE; beim Versetzen der wss. Lösung eines Aluminiumsalzes mit KCN fällt Aluminiumhydroxyd aus. ITTNER.

Zu S. 600, unten. — Aus der Verseifungsgeschwindigkeit des Methylformiats durch eine Lsg. von $AlCl_3$ läßt sich die basische Hydrolysenkonstante des $Al(OH)_3$ nicht berechnen, da die Prodd. der Hydrolyse des $AlCl_3$ nicht bekannt sind. Aus Gleichgewichtsversuchen zwischen NaOH und $Al(OH)_3$ bei verschiedenen Tempp. läßt sich ein theoretischer Wert

für die Löslichkeit der Metaaluminiumsäure ableiten; für die Hydrolysenkonstante des $Al(OH)_3$ als Säure ergibt sich dabei der Wert $K = 6.3 \times 10^{-13}$. Wood (*J. Chem. Soc.* **93**, 411; *C.-B.* **1902**, I, 1762).

Zu S. 601. — Das Hydrosol des Aluminiumhydroxyds läßt sich aus frisch gefälltem Hydroxyd durch „Anätzen" (vgl. Müller (*Ber.* **39**, (1906) 2857; *Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 698)) mit Lsgg. von HCl, $FeCl_3$, $Th(NO_3)_4$ oder $Cr(NO_3)_3$ darstellen. Verwendet man 0.3 bis 0.5 g Al_2O_3 auf 100 T. W., so ist die Lsg. opalisierend, lange haltbar, durch mehrwertige Säuren und deren Salze fällbar, ohne die gewöhnlichen Ionenreaktionen des Al zu zeigen. Die kolloiden Teilchen sind elektrisch positiv geladen. Müller (*Z. anorg. Chem.* **57**, 311; *C.-B.* **1908**, I, 1369).

Aluminiumsulfat. — Zu S. 611, Z. 13 v. u. — Lothar Wöhler, Plüddemann u. P. Wöhler (*Ber.* **41**, 703; *C.-B.* **1908**, I, 1363) bestimmten die Tension bei der Zers. des $Al_2(SO_4)_3$ durch Hitze. Sie fanden, daß der Zerfall ohne B. eines Oxysulfates erfolgt.

Es beträgt bei Θ^0:	572	621	681	702	720	731	742	748
P_{mm}:	28	51	120	180	261	356	480	692

Der Partialdruck des SO_3 beträgt bei Θ^0:	580	620	660	680	700	720	740
P_{mm}:	20.4	30.2	47.0	54.0	72.2	95.5	154.5

Die Reaktionswärme für die Abspaltung von 1 Mol. SO_3 beträgt 17 Kal. Lothar Wöhler, Plüddemann u. P. Wöhler.

Zu S. 613, Z. 2 v. u. — Die Hydrolyse in wss. Lsg. ist einstufig nach: $Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot} + 2H_2O \rightleftharpoons Al_2(SO_4)_2(OH)_2 + 2H^{\cdot}$ mit zunehmender Verd. kommt aber auch zweistufige Hydrolyse, $Al_2(SO_4)^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O \rightleftharpoons Al_2(SO_4)(OH)_4 + 4H^{\cdot}$ zur Geltung. Denham (*J. Chem. Soc.* **93**, 41; *C.-B.* **1908**, I, 789).

Aluminiumchlorid. — Zu S. 627, Z. 25 v. u. — Die Hydrolyse in wss. Lsg. erfolgt nach: $AlCl_2^{\cdot} + H_2O \rightleftharpoons Al_2Cl_2(OH)_2 + 2H^{\cdot}$; die hydrolytische Konstante beträgt $k \times 10^4 = 0.51$. Denham (*J. Chem. Soc.* **93**, 41; *C.-B.* **1908**, I, 789).

Zu S. 627, Z. 20 v. u. — D.^{0}, Gefrierpunktserniedrigung (Δ), Leitfähigkeit (μ) und ungefähre Dissoziation (α) der Lsg. bei 0^0 nach Jones u. Pearce (*Am. Chem. J.* **38**, (1907) 724). (m bedeutet g-Mol. im l; V bedeutet das Vol. im l, in welchem 1 g Mol. gelöst ist):

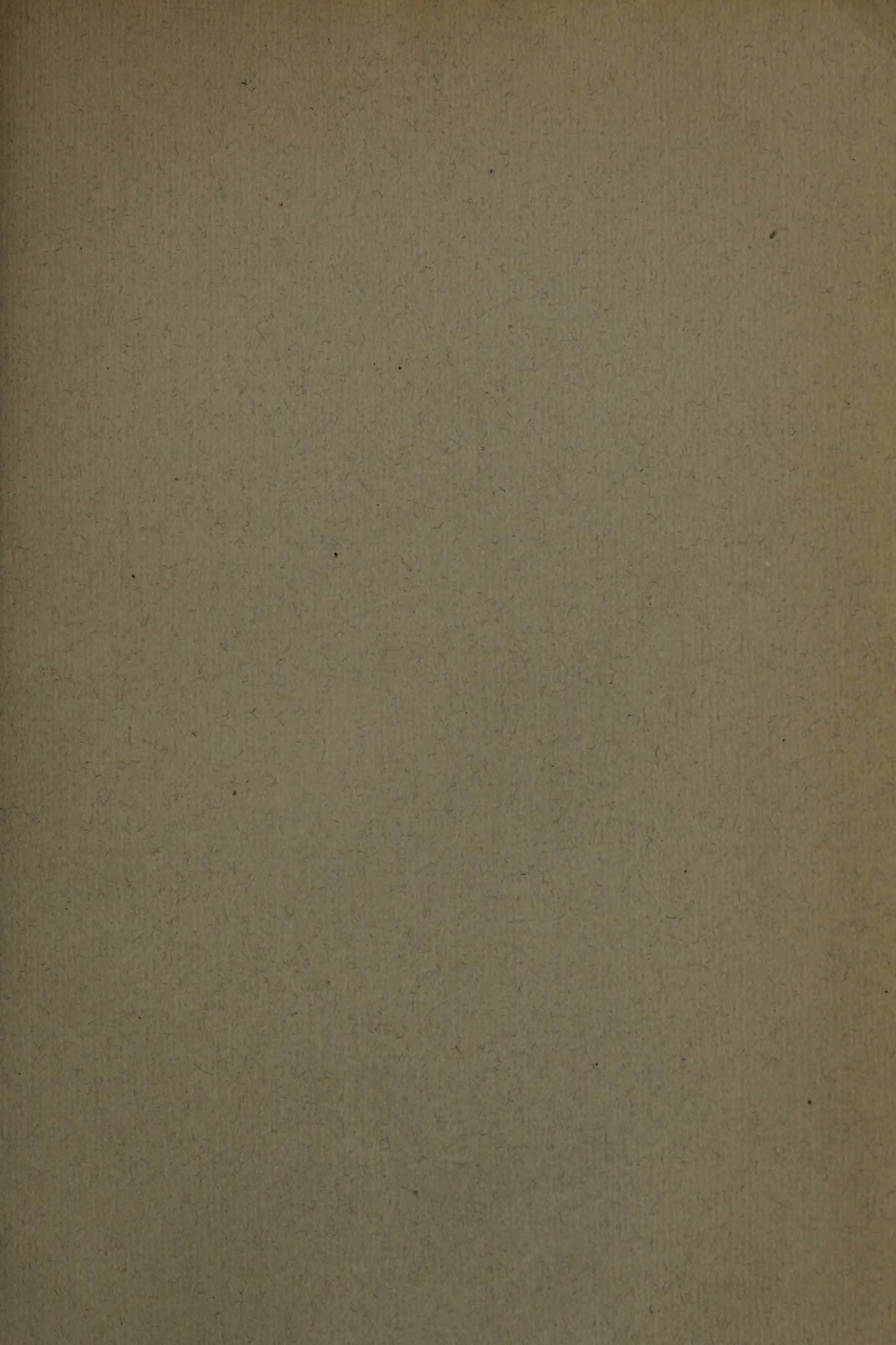
m.	D.^{0}	Δ.	V.	μ.	α.
0.01	1.00104	0.0712	100	156.48	92.04
0.025	1.00282	0.1623	40	141.24	83.08
0.05	1.00588	0.3053	20	130.44	76.72
0.075	1.00870	0.4511	13.334	126.66	74.50
0.10	1.01158	0.4511 [?]	10	122.07	71.80
0.25	1.02911	1.6604	4	106.90	62.88
0.50	1.05706	3.9446	2	88.60	52.11
0.75	1.08431	7.1339	1.333	75.02	44.12
1.00	1.11054	11.795	1	61.93	36.42
1.5	1.16308	25.5	0.6667	41.62	24.48
2.0	1.21378	48.5	0.5	25.47	14.98
				μ_∞ 170	

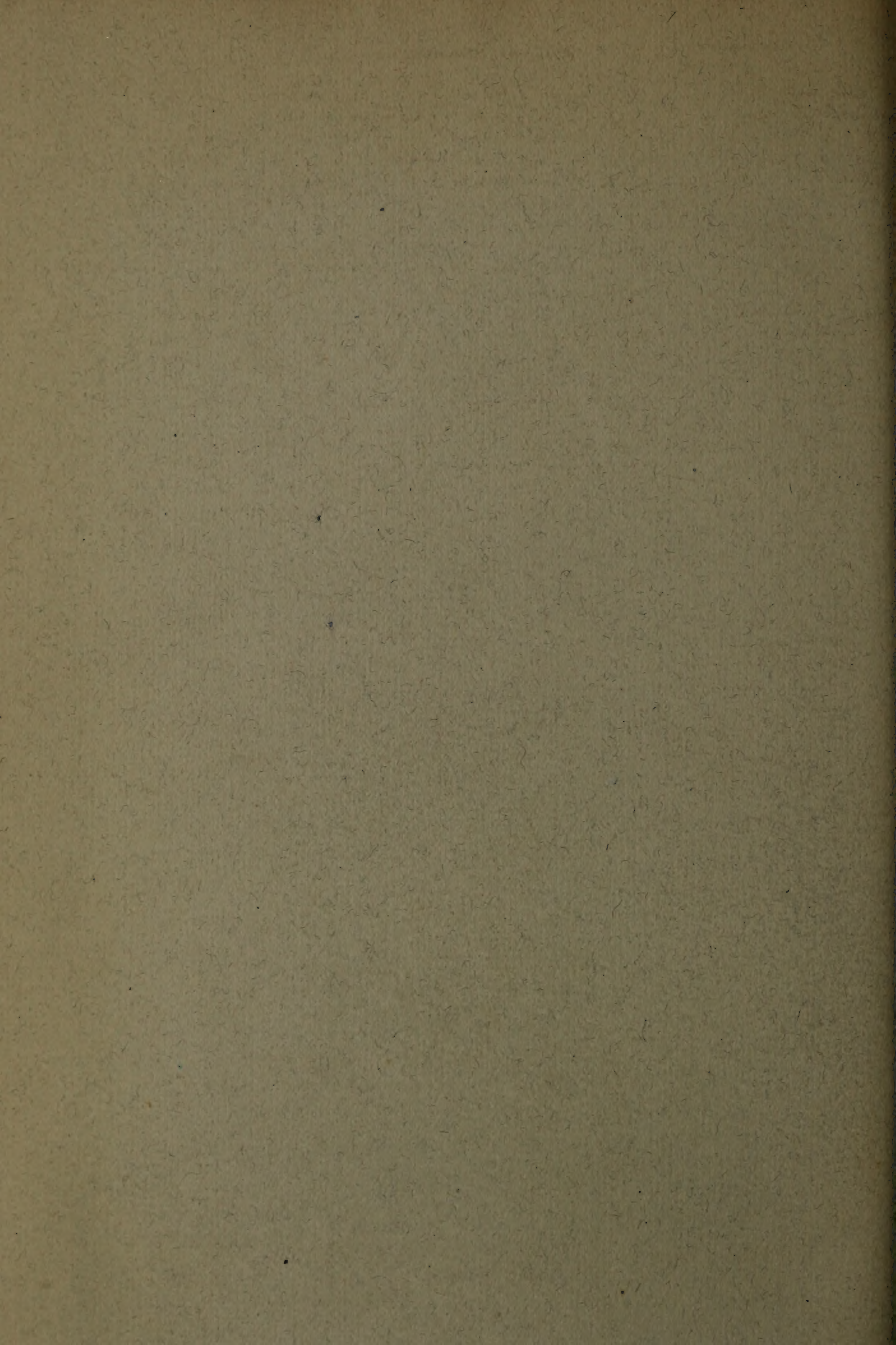
Aluminiumbromid. — Zu S. 632, Z. 7 v. u. — Zur Darst. größerer Mengen geeigneter Apparat: Kablukow (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 485; *C.-B.* **1908**, II, 486). — Spezifische Wärme zwischen 22 und 70^0: 0.08912. Latente Schmelzwärme pro g: 10.47 cal. Mol. Gefrierpunktserniedrigung: 272^0. Kablukow.

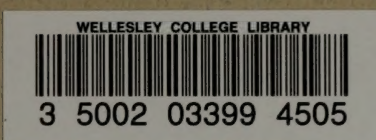
Fritz Ephraim.










WELLESLEY COLLEGE LIBRARY
3 5002 03399 4505

